ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



31. BAND HEFT 4 JANUAR 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

J. C. Ghosh und *S. K. Bhattacharyya*, Die Wirkung der gleichzeitigen Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen auf die Oxydation von Mandelsäure durch Brom. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 9. 12. 35.)

Otto Steil, Schalldispersion und Stereochemie des Stickstoffatoms. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 35.)

Peter Wulff und *Subodh Kumar Majumdar*, Molrefraktionswerte und Molvolumina in den Gläsern B_2O_3, $B_2O_3 \cdot xNa_2O$, $B_2O_3 \cdot xNa_2O \cdot yNaCl$. 12. Mitteilung über Refraktion und Dispersion in Kristallen und festen Stoffen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 35.)

K. W. F. Kohlrausch und *H. Stockmair*, Studien zum RAMAN-Effekt. LIV. Cyclohexyl-Derivate und die Symmetrie des Cyclohexans und Dioxans. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 35.)

H. Conrad-Billroth, Erwiderung auf die Bemerkung E. STEURERS zu meiner Arbeit: „Die Absorption substituierter Benzole. VI“. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 35.)

G. Miluzzo und *G. Scheibe*, Über die Absorptionsspektren von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl im Dampf und in Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 12. 35.)

J. C. Ghosh, S. K. und *S. Ch. Bhattacharyya*, Über die Photobromierung von Acetylendichlorid in der Gasphase und in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 12. 35.)

J. C. Ghosh und *B. B. Roy*, Die photochemische Oxydation von Mandelsäure durch Brom mit Uranylsalzen als Ultraviolett-Sensibilisatoren. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 12. 35.)

A. Eucken und *A. Bertram*, Die Ermittlung der Molwärme einiger Gase bei tiefen Temperaturen nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 12. 35.)

H. G. Trieschmann, Über den Absolutbetrag des $C—H$-Bindungsmomentes und den Ladungssinn des Wasserstoffatoms in organischen Kohlenstoffverbindungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 1. 36.)

Zum Viscositätsproblem bei organischen Kolloiden.

Von

W. Philippoff und **K. Hess.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 35.)

Die bisherigen Kenntnisse über die Viscosität von kolloiden Lösungen werden von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus behandelt, wobei in erster Linie die organischen Hochpolymeren in nichtwässerigen Lösungen berücksichtigt werden. Im besonderen wird an Hand der „Fliesskurve" die Rolle der „Strukturviscosität" im Zusammenhang mit der Viscosität normaler Stoffe erörtert. Es werden Konzentrationsfunktionen der Materialkonstanten empirisch abgeleitet und die einzelnen Einflüsse auf diese Materialkonstanten untersucht.

1. Einleitung.

Die Lösungen von natürlichen und künstlichen hochpolymeren Substanzen wie Cellulose und ihre Derivate, Kautschuk, Polystyrol, Polyvinylacetat usw. zeigen eine abnorm hohe Viscosität, die sich von der hohen Viscosität von Glycerin, konzentrierten Zuckerlösungen, Schmierölen[1]) usw. darin grundsätzlich unterscheidet, dass sie keine konstante Grösse ist, sondern von den Versuchsbedingungen abhängt. Obwohl der Mechanismus für das Zustandekommen dieser anomalen Viscosität noch nicht genügend bekannt ist, ist die Erscheinung vielfach für die Behandlung von chemischen Konstitutionsfragen, im besonderen der Bestimmung der Molekülgrösse herangezogen worden[2]).

Im folgenden wird versucht, durch verschiedene Massnahmen, wie schärfere Erfassung der Materialkonstanten, Erweiterung der Messbereiche, systematische Beeinflussung durch Temperatur, Vorbehandlung der Präparate sowie durch Herstellung von künstlichen Mischungen die Viscositätserscheinungen auf eine breitere Basis zu stellen. Wenn auch die damit verfolgte Lösung der Frage über den

[1]) Ausnahmen vgl. Ostwald, Wo. und Föhre, A., Kolloid-Z. **45** (1928) 166. Gemant, A., Abh. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 1932. [2]) Man vgl. z. B. Staudinger, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932. Staudinger, H. und Heuer, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129.

der Viscosität zugrundeliegenden molekularen Mechanismus noch nicht erreicht ist, so erscheint doch ein Bericht über die bisherigen Ergebnisse zweckmässig, da die eingeschlagene Arbeitsrichtung in mancher Hinsicht von der sonst auf diesem Gebiet üblichen abweicht und ausserdem durch Vermeidung hypothetischer Annahmen eine möglichst zuverlässige Herausarbeitung des den Erscheinungen zugrundeliegenden Problems angestrebt wird. Im besonderen wird die Zähigkeit vom Standpunkt der klassischen Physik behandelt, indem nur die Eigenschaften des Volumelementes beschrieben werden; erst nach vollständiger Klärung dieser Verhältnisse kann zur Aufstellung eines molekularen Mechanismus übergegangen werden.

Während man sich bisher im wesentlichen auf die Bearbeitung von Sonderfällen beschränkt hat (R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch[1]) auf Cellit, F. D. Farrow, S. M. Neale und G. M. Lowe[2]) auf Stärke, M. Reiner und R. Schönfeld-Reiner[3]) auf Crepe-Kautschuk), wird nachfolgend von dem Grundsatz ausgegangen, dass sich die Lösungen aller in Frage stehenden Stoffe in bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften *ähnlich* verhalten. Ohne damit die Notwendigkeit einer Nachprüfung gefundener Gesetzmässigkeiten am Einzelfall auszuschliessen, bietet dieser Grundsatz den unverkennbaren Vorteil, für jede Erscheinung das geeignetste Objekt auszuwählen und für Folgerungen allgemeiner Natur zu verwerten.

2. Beschreibung der Erscheinung.

Misst man die Viscosität z. B. einer Celluloselösung in einem Kapillarviscosimeter, so erweist sie sich entgegen dem bei normalen zähen Flüssigkeiten gültigen Hagen-Poiseuilleschen Gesetz von dem angelegten Überdruck bzw. der Fliessgeschwindigkeit abhängig. Die Viscosität nimmt mit Zunahme dieser Grössen ab. Schon die ersten Forscher[4]) haben aus allgemeinen physikalischen Gründen diese Erscheinung auf die Eigenschaft des Volumenelementes zurückgeführt, wobei sie die Gültigkeit der hydrodynamischen Grundgesetze der laminaren Strömung voraussetzten. Diese Gültigkeit lässt die Möglichkeit einer quantitativen Umrechnung von verschiedenen Formen der laminaren Strömung (Kapillare, Couette-Apparat) und von ver-

[1]) Eisenschitz, R. und Rabinowitsch, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2522. [2]) Farrow, F. D., Neale, S. M. und Lowe, G. M., J. Textile Inst. **19** (1928) 18. [3]) Reiner, M. und Schönfeld-Reiner, R., Kolloid-Z. **65** (1933) 44. [4]) Szegvari, A., Z. physik. Chem. **108** (1924) 175. Reiner, M., Kolloid-Z. **39** (1926) 80.

schiedenen geometrisch ähnlichen Strömungen (verschiedene Kapillaren) ineinander erwarten. Durch Untersuchungen von K. WEISSENBERG und R. O. HERZOG[1]), B. RABINOWITSCH[2]), F. D. FARROW, S. M. NEALE und G. M. LOWE[3]), M. REINER und R. SCHÖNFELD-REINER[4]) und W. PHILIPPOFF[5]) ist diese Erwartung bestätigt und die Zweckmässigkeit einer Untersuchung der Erscheinung am Volumenelement erwiesen worden. Danach ist die Erscheinung durch die *Fliesskurve* (Konsistenzkurve nach REINER[6])) zu beschreiben, die die Abhängigkeit der mittleren Fliessgeschwindigkeit (V; für die Kapillare $V = 4\,Q/\pi R^3$, Q = Strömungsvolumen in cm^3/sec, R = Kapillarradius) von der Schubspannung (P; für die Kapillare $P = Rp/2\,L$, p = Überdruck in $dyn/cm^2 = 981$ h cm WS, L = Länge der Kapillare) wiedergibt.

Wo. OSTWALD[7]), M. REINER[8]) und W. PHILIPPOFF[9]) haben gezeigt, dass man der Fliesskurve allgemein eine S-förmige Gestalt zuschreiben kann, die zunächst auf drei Konstanten η_0, η_∞ und γ zurückzuführen ist. Hierbei ist η_0 die Viscosität bei sehr kleinen Schubspannungen („Anfangsviscosität"), η_∞ die Viscosität bei sehr grosser Schubbeanspruchung, γ der Elastizitätsmodul. In den Schubspannungsbereichen, die η_0 und η_∞ entsprechen, kann man aus ersichtlichen Gründen durch Viscositätsmessungen nicht entscheiden, ob eine Flüssigkeit die erwarteten anomalen Eigenschaften hat oder nicht. Bei Erweiterung des Messbereiches treten diese Eigenschaften aber in Erscheinung.

Durch Schwingungsversuche[10]) ist erwiesen worden, dass die in Frage stehenden Flüssigkeiten eine nach MAXWELL für plastisch-elastische Körper geforderte Frequenzabhängigkeit der Viscosität sowie einen im Sinne von MAXWELL definierten Elastizitätsmodul[11]) besitzen. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der bei Schwingungen wirksamen „dynamischen Zähigkeit" von der Frequenz der Schwingung wiedergegeben, woraus hervorgeht, dass z. B. Cellit in Dioxan gegenüber normalen Flüssigkeiten wie Honig, Glycerin und Gummi arabicum eine frequenzabhängige Zähigkeit zeigt.

[1]) WEISSENBERG, K. u. HERZOG, R. O., Kolloid-Z. **46** (1928) 277. [2]) RABINOWITSCH, B., Z. physik. Chem. **145** (1929) 1. [3]) FARROW, F. D., NEALE, S. M. und LOWE, G. M., loc. cit. [4]) REINER, M. und SCHÖNFELD-REINER, R., loc. cit. [5]) PHILIPPOFF, W., Abhandlung erscheint an anderem Ort. [6]) REINER, M., Kolloid-Z. **54** (1931) 175. [7]) OSTWALD, Wo., Kolloid-Z. **36** (1925) 99. [8]) REINER, M., loc. cit. [9]) PHILIPPOFF, W., Kolloid-Z. **71** (1935) 5. [10]) Vgl. PHILIPPOFF, W., Physik. Z. **35** (1934) 884. [11]) Vgl. z. B. BURGERS, I. M., First Report on Viscosity and Plasticity. Acad. Sciences Amsterdam, Chap. I, 1935, S. 5/6.

Eine erste Näherung für die formelmässige Erfassung der Fliesskurve ist von W. PHILIPPOFF angegeben worden[1]):

$$P/V = \eta = (\eta_0 - \eta_\infty)/(1 + P^2/\gamma^2) + \eta_\infty. \tag{1}$$

In Fig. 2 sind die Messungsergebnisse für Lösungen von schonend nitrierten Baumwollfasern[2]) in Butylacetat von 1 bis 0·05 % bei Verwendung eines Kapillarviscosimeters mit verschiedenen

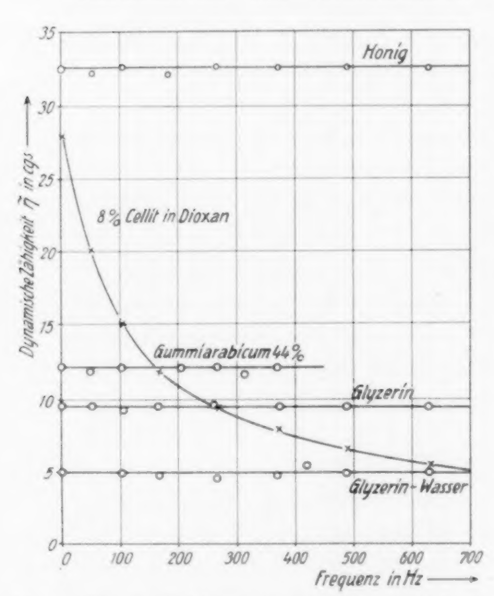


Fig. 1. Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit von Cellitlösung in Dioxan im Vergleich mit dem Verhalten von Glycerin, wässeriger Gummi arabicum-Lösung und Honig.

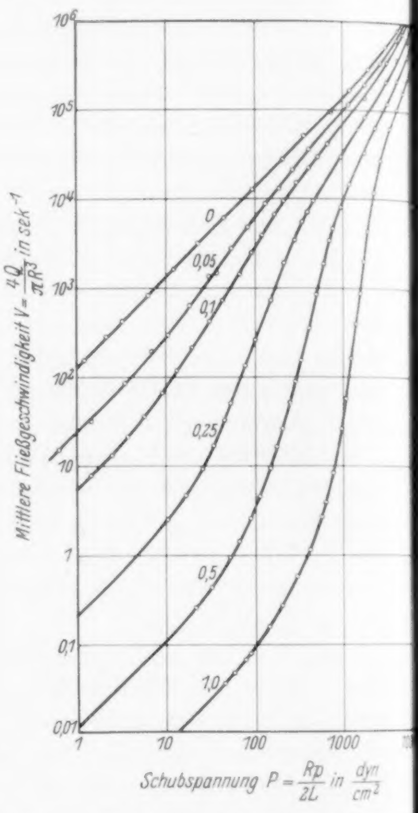


Fig. 2. Fliesskurven für Trinitrobaumwolle (13·7% N) in Butylacetat.

Kapillaren (grosser Schubspannungs- und Konzentrationsbereich) dargestellt, woraus hervorgeht, wie ausgeprägt die von Wo. OSTWALD als „Strukturviscosität" bezeichnete Erscheinung sein kann. Die nach dem HAGEN POISEUILLEschen Gesetz berechnete Viscosität ändert sich im Messbereich in einem Falle um 1:50000, die Kurve verläuft in

[1]) PHILIPPOFF, W., Kolloid-Z. **71** (1935) 4. [2]) Dargestellt durch Nitrierung bei Gegenwart von Eisessig. Vgl. TROGUS, C., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 405.

ihrem steilsten Teil mit etwa der achten Potenz des Druckes. Die Gestalt der Fliesskurven entspricht der in der früheren Mitteilung

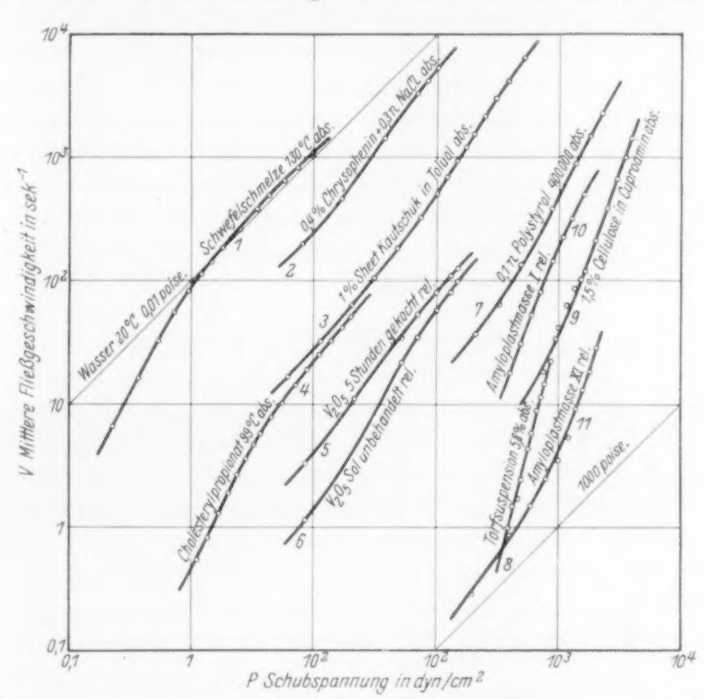


Fig. 3. Fliesskurven für verschiedenartige Kolloide und Suspensionen. Alle Kurven im absoluten Masssystem: „abs.", alle relativen Werten entsprechende Kurven: „rel." (nicht unmittelbar mit den absoluten Kurven vergleichbar). Kurve 1: Schwefelschmelze bei 130° C[1]). Kurve 2: 0·4% Chrysophenin + 0·3 norm. *NaCl* in Wasser[2]). Kurve 3: 1% Sheet-Kautschuk in Toluol[3]). Kurve 4: Cholesterylpropionat bei 99° C[4]). Kurve 5: Vanadinpentoxydsol unbehandelt[5]). Kurve 6: Vanadinpentoxydsol, 5 Stunden gekocht[5]). Kurve 7: Polystyrol in Tetralin, 0·1 norm.[6]). Kurve 8: 5·8% ige Torfsuspension in Wasser[7]). Kurve 9: 1·5% Cellulose in Kupferamminlösung[8]). Kurve 10: Amyloplastmassen I nach G. Ungar[9]). Kurve 11: Amyloplastmassen IX nach G. Ungar[9]).

[1]) Ostwald, Wo. und Malss, H., Kolloid-Z. **63** (1932) 305. [2]) Papkova-Kwitzel, T. P., Kolloid-Z. **69** (1934) 57. [3]) Von W. Philippoff gemessen. [4]) Ostwald, Wo. und Malss, H., Kolloid-Z. **63** (1932) 192. [5]) Rabinerson, A., Kolloid-Z. **71** (1935) 87. [6]) Nach Staudinger, H., „Die hochmolekularen organischen Verbindungen". Berlin 1932. S. 198. $M = 400000$. [7]) Wolarowitsch, M. P., Kulakoff, N. N. u. Romansky, A. N., Kolloid-Z. **71** (1935) 26. [8]) Carver, E. K. u. Folts, H., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 1430. [9]) Ungar, G., Kolloid-Z. **69** (1934) 164.

vorausgesetzten S-Form. Diese Fliesskurven sind typisch für die meisten „hochmolekularen" organischen Kolloide.

In Fig. 3 sind der Literatur entnommene weitere Fliesskurven für sehr verschiedenartige Stoffe zusammengestellt. Obwohl die S-förmige Gestalt der Kurven infolge des zu kleinen angewandten Messbereiches nicht annähernd so gut ausgeprägt ist wie bei dem in Fig. 2 wiedergegebenen Beispiel, geht aus Fig. 3 noch deutlich genug hervor, dass die Fliesskurven trotz des sehr verschiedenen Charakters der gelösten bzw. suspendierten Substanz ähnlich verlaufen und dass ein spezifischer Einfluss der chemischen Konstitution der Substanz nicht vorhanden zu sein scheint.

3. Die Ermittlung der Materialkonstanten.

Nachdem im vorangehenden Abschnitt „strukturviscose" Lösungen durch die Fliesskurve charakterisiert sind, besteht der nächste Schritt in der Ermittlung von Materialkonstanten der Lösungen, die später auf charakteristische Eigenschaften des gelösten Stoffes selbst zu erweitern sein werden. Wie erwähnt, kann man unmittelbar aus der Fliesskurve zwei schubspannungsunabhängige Konstanten: η_0 und η_∞ entnehmen, während man den Elastizitätsmodul nicht so einfach bestimmen kann, da die formelmässige Erfassung nur eine Näherung darstellt. γ kann aber aus entsprechenden Schwingungsmessungen ermittelt werden.

Die der Kurve zu entnehmenden Werte von η_0 und η_∞ stellen komplizierte Funktionen einer Reihe von Einflüssen dar, die zunächst voneinander getrennt werden müssen.

Um vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig zu werden, also z. B. Viscositäten von demselben Stoff in Lösungsmitteln sehr verschiedener Viscosität miteinander vergleichen zu können, ist die Einführung der sogenannten relativen Viscosität, d. h. das Verhältnis

$$\eta_{rel} = \eta_{\text{Lösung/Lösungsmittel}} \tag{2}$$

von grossem Vorteil. Denselben Vorteil bietet auch die von Reiner eingeführte relative Fliessgeschwindigkeit

$$V_{rel} = V_{\text{Lösung/Lösungsmittel}} \tag{2a}$$

bei $P = 1$ dyn/cm². Durch Verwendung von η_{rel} ist es möglich, die spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels weitgehend auszuschalten.

Um vergleichbare Verhältnisse bezüglich der Temperatur zu haben, wird im allgemeinen bei den Messungen eine Temperatur von

20° C eingehalten. Die Wahl dieser Temperatur ist aber willkürlich und streng genommen nicht zulässig, da z. B. für Äther (Sdp. 35°) diese Temperatur nahe am Siedepunkt, für Nitrobenzol (Sdp. 180°) sehr weit vom Siedepunkt entfernt, bei Dioxan (Smp. 11°) nahe am Schmelzpunkt gelegen ist. Welche Temperaturlage die richtige Bezugstemperatur gibt, ist noch nicht entschieden. Dies ist erst möglich, wenn der Temperatureinfluss auf η_0 bzw. η_∞ bei verschiedenen Lösungsmitteln für denselben Stoff formelmässig festliegt.

Um von der Konzentration unabhängig zu sein, müssen die Konzentrationsfunktionen von η_0, η_∞ und γ aufgestellt und auf entsprechende nunmehr konzentrationsunabhängige Konstanten zurückgeführt werden. Diese Konstanten sind dann für das System gelöster Stoff–Lösungsmittel charakteristisch.

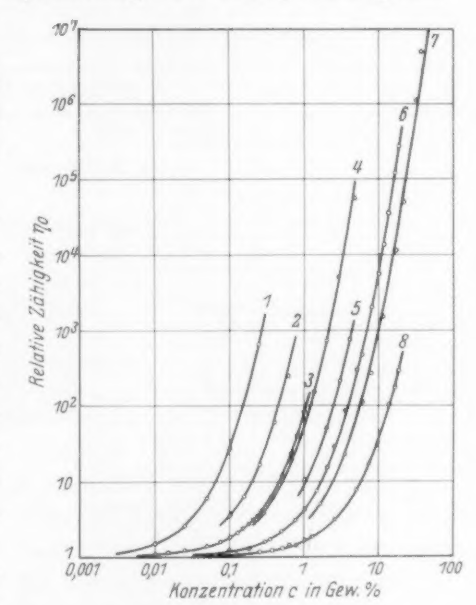


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 für verschiedene Stoffe; Kurven 1 bis 8 entsprechend Angaben in Tabelle 1.

Für η_0 ist es möglich, diese Konzentrationsfunktion festzulegen. Die etwas erweiterte BAKERsche Formel[1])

$$\eta_{\mathrm{rel}} = (1 + a c)^k \qquad (3)$$

(c = Konzentration, a und k = Konstanten) hat sich für sehr zahlreiche Fälle als gültig erwiesen (vgl. dazu Fig. 4) und zwar unabhängig vom gelösten Stoff in einem Konzentrationsbereich von 0·01 bis 30% und bis zu einer Viscosität von $\eta_{\mathrm{rel}} = 1000000$:

$$\eta_{\mathrm{rel}} = (1 + c/c_0)^8, \qquad (4)$$

wobei c_0 zunächst nur eine charakteristische Konstante von der Grössenordnung einer Konzentration in Gewichtsprozent bedeutet[2]). Die Formel geht bei kleinen Viscositäten in

$$\eta_{\mathrm{rel}} = 1 + 8\, c/c_0 \qquad (4a)$$

[1]) BAKER, F., J. chem. Soc. London **103** (1913) 1653. [2]) Eine ausführlichere Diskussion dieser Formel wird an anderem Orte gegeben.

über, die in einem einfachen Zusammenhang mit den Formeln von STAUDINGER[1]) ($\eta_{rel}-1=K_m \cdot M \cdot c$), KRAEMER und LANSING[2]) ($[\eta]=(\Delta\eta)/(\Delta c)_{c\to 0}$) und anderen linearen Formeln steht.

Tabelle 1.

Konzentrationsabhängigkeit von η_0 für verschiedene Stoffe.

Kurve	Stoff	Lösungsmittel	c_0	$8/c_0$	Beobachter
1	Trinitrobaumwolle, roh	Butylacetat	0·195	41·0	W. PHILIPPOFF[3])
2	Trinitroramie, gebleicht	Amylacetat	0·60	13·3	W. PHILIPPOFF[3])
3	Crepe-Kautschuk I .	Chlorbenzol	1·40	5·70	H. FIKENTSCHER[4])
4	Zellstoff	Kupferammin	1·60	5·00	H. FIKENTSCHER[4])
5	Kollodiumwolle BS .	Aceton	3·20	2·50	F. BAKER[5])
6	Cellit	Dioxan	5·25	1·53	W. PHILIPPOFF[6])
7	Cellit	Aceton	7·6	1·05	E. W. I. MARDLES[7])
8	Kollodiumwolle, ultradünn	Butylacetat	17·5	0·455	H. FIKENTSCHER[4])

Aus der wichtigen Feststellung, dass Formel (4) in einem so grossen Messbereich gültig ist, geht hervor, dass die Eigenschaften der konzentrierten Lösungen bezüglich η_0 aus den verdünnten Lösungen direkt zu extrapolieren sind, wobei der Übergang stetig erfolgt. Bei der weiteren Besprechung kann man also die Betrachtung von η_0 auf die Konstante c_0 bzw. auf $8/c_0=[\eta]$ beschränken.

Die Bestimmung von η_∞ ist bei jedem Präparat durch genügende Erweiterung des Messbereiches in Richtung grosser Schubspannungen möglich[8]). Die in dieser Weise durchgeführten Messungen an Nitrobaumwolle in Butylacetat (vgl. Fig. 2) haben die in Fig. 5 ersichtliche Konzentrationsabhängigkeit von η_∞ ergeben. Danach besteht bei dem verwendeten Präparat bis zu 1% lineare Abhängigkeit von η_∞ und c, etwa entsprechend

$$\eta_\infty = K_\infty c. \tag{5}$$

[1]) STAUDINGER, H., Buch loc. cit., S. 56. [2]) KRAEMER, E. O. und LANSING, W. D., J. physic. Chem. **39** (1935) 156. [3]) PHILIPPOFF, W., unveröffentlichte Versuche. [4]) FIKENTSCHER, H., Cellulosechem. **13** (1932) 50, 71. [5]) BAKER, F., loc. cit. [6]) PHILIPPOFF, W., Physik. Z. **35** (1934) 900; durch spätere Versuche erweitert. [7]) MARDLES, E. W. I., J. chem. Soc. London **123** (1923) 1951. [8]) Über die dabei benutzte Versuchsanordnung wird an anderem Orte berichtet.

Dasselbe ergibt sich auch aus den von W. PHILIPPOFF interpretierten Modellversuchen von E. HATSCHEK und R. S. JANE [1]).

Für γ besteht auf Grund von Schwingungsmessungen [2]) und nach den Versuchen von B. RABINOWITSCH [3]) für Cellit eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration, und zwar Abnahme mit ab-

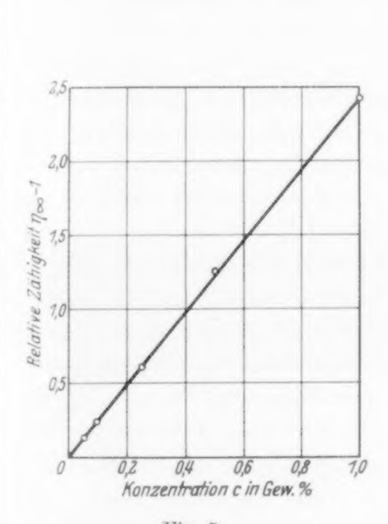


Fig. 5.
Konzentrationsabhängigkeit von η.

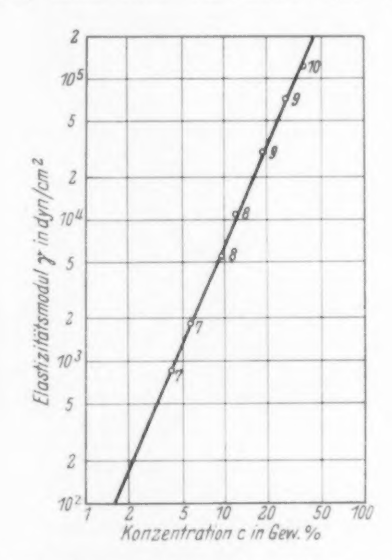


Fig. 6. Konzentrationsabhängigkeit von γ; die angegebenen Zahlen entsprechen den Kurven in Fig. 8.

nehmendem c. Bisherige Schwingungsmessungen an Nitrocelluloselösungen haben eine quadratische Abhängigkeit für γ von der Konzentration ergeben [4])

$$\gamma = K_\gamma c^2 \tag{6}$$

(vgl. Fig. 6). Eine endgültige Entscheidung über diese Funktion kann indessen noch nicht getroffen werden.

---

[1]) HATSCHEK, E. und JANE, R. S., Kolloid-Z. **40** (1926) 53. Vgl. PHILIPPOFF, W. Kolloid-Z. **71** (1935) 10, Fig. 9 und 10. [2]) PHILIPPOFF, W., Physik. Z. **35** (1934) 900. [3]) EISENSCHITZ, R. und RABINOWITSCH, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2522. [4]) Dieselbe Abhängigkeit haben A. LEICK (Ann. Physik [4] **14** (1904) 139) an Gelatinegelen und REINCKE (Hansteins Botan. Abhandl. **4** (1879) 1) an Laminaria-Scheiben festgestellt. Vgl. dazu FREUNDLICH, H., Kapillarchemie II. 4. Aufl. Leipzig 1932. S. 655.

Wir beschränken uns im folgenden vorläufig auf die Untersuchung von η_0 bzw. der entsprechenden Konstanten c_0. Es wäre denkbar, dass alle Eigenschaften einer Lösung durch c_0 allein beschrieben werden können, d. h. dass die Materialkonstanten für alle Stoffe in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Dann wäre c_0 bzw. die Teilchengrösse (nach STAUDINGER die Molekülgrösse) für die Eigenschaften der Lösung allein bestimmend. Dass dieses indessen nicht der Fall ist, geht aus Fig. 7 hervor, in der Messungen an Nitrocellulose in Butylacetat und an Crepe-Kautschuk in Toluol und an Cellit in Dioxan wiedergegeben sind, die zeigen, dass sich trotz Übereinstimmung von c_0 (gleiche Konzentration und gleiche Viscosität) die Elastizitätsmoduln (Beginn des anomalen Fliessens) etwa um eine Grössenordnung unterscheiden. Kautschuk ist danach viel „weicher" als Nitrocellulose. Der Elastizitätsmodul muss dementsprechend ausser von c_0 auch von den spezifischen Eigenschaften des Stoffes abhängen. Indessen halten wir im folgenden als Diskussionsgrundlage an der Annahme fest, dass η_0, η_∞ und γ in der früher angegebenen Weise von der Teilchengrösse abhängen.

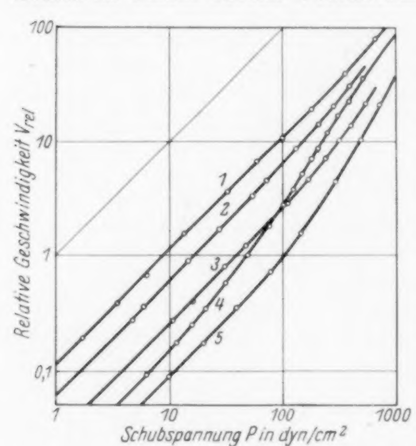


Fig. 7. Vergleich der Fliesskurve von Cellit[1]) in Dioxan (1) mit denen von Nitrocellulose[2]) in Butylacetat (Kurven 2, 3 und 5) und Sheet-Kautschuk in Toluol (Kurve 4); alle Kurven 1%.

4. Beeinflussung der Materialkonstanten.

Beeinflussung von η_0 und η_∞. Im folgenden wird zunächst kurz über die Ergebnisse der Beeinflussung von c_0 und, soweit dies bisher möglich ist, von η_∞ durch chemische Behandlung, thermische Behandlung des gelösten Stoffes, mechanische Behandlung, Temperatur, Lösungsmittel und Herstellung von künstlichen Mischungen berichtet. Wir beziehen uns dabei im wesentlichen auf Nitrocellulose, deren Eigenschaften für die in Frage stehende Stoffklasse typisch

[1]) Entspricht Fraktion I bei ULMANN, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 135.
[2]) Entspricht Präparat Nr. VIII, VII und VI der Tabelle 2 auf S. 248.

sind, und die abgesehen von der grossen praktischen Bedeutung den besonderen Vorteil bietet, stabile Lösungen sehr verschiedener Viscosität bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung zu liefern.

Zusammenfassend hat sich ergeben, dass sich alle diese Einflüsse dahin äussern, dass die η_0/c-Kurve unter Beibehaltung ihrer Gestalt nur eine Verschiebung auf der c-Achse erfährt, dass also Formel (4) gültig bleibt und nur c_0 diskutiert werden muss.

a) Chemische und thermische Behandlung. In Fig. 8 sind die Fliesskurven für Trinitrobaumwolle in Abhängigkeit von der Vorbehandlung[1]) der Baumwolle (Kurve Nr. 1 bis 6) sowie die Fliesskurven für Kollodiumwollen (Kurven 7 bis 10) in Abhängigkeit von der Druckkochung der Wollen mit Wasser (jeweils 1 %ige Lösungen des Nitrates in Butylacetat) wiedergegeben und in Tabelle 2 die der Formel (4) bzw. den anderen gebräuchlichen Beziehungen (STAUDINGER, KRAEMER-LANSING) entsprechenden Konstanten (c_0, η_∞, $8/c_0 = [\eta]$, η_{sp}/c). Die Kurvenschar der Fig. 8 ist typisch für alle organischen Kolloide wie Kautschuk, Stärke usw., die einer chemischen bzw. thermischen Behandlung unterworfen worden sind.

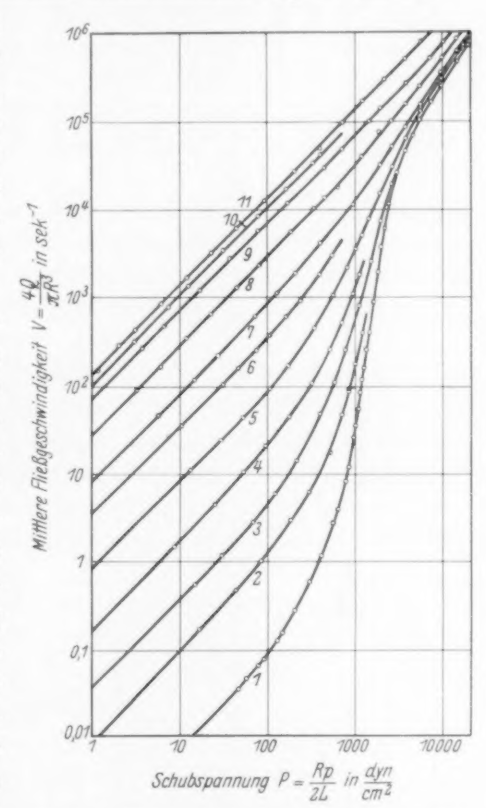


Fig. 8. Fliesskurven von Nitrobaumwollen verschiedener Vorbehandlung entsprechend Tabelle 2.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Reinigung der Fasern (Behandlung mit verdünntem Alkali bzw. mit verdünnten schwach-

[1]) HESS, K., TROGUS, C., AKIM, L. und SAKURADA, I., Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 408.

Tabelle 2. Beeinflussung der Viscosität von Trinitrobaumwolle durch Vorbehandlung der Baumwolle (Präparat I bis VII) und von technischer Kollodiumwolle durch Nachbehandlung der Kollodiumwolle (Präparat VIII bis XI). 1% ige Lösungen in Butylacetat.

Präp. Nr.	Nr. der Kurve in Fig. 8	Vorbehandlung der Baumwolle	% N[1])	c_0 Gewichtsprozent	η_∞	$8/c_0 = [\eta]$	η_{sp}/c[2])	c_{Mol}[3])	M_0[4])	M_∞[4])
I	1	5% $NaOH$ kalt	13·91	} 0·195	3·50	41·0	2·60	0·04	1025000	65000
II		I 2% $NaOH$ heiss	13·96							
III	2	II mit $NaOCl$[5]) gebleicht (sehr schwach sauer)	13·97	0·43	—	18·6	—	—	465000	—
IV	3	I mit $NaOCl$[6]) gebleicht (sehr schwach alkalisch)	13·67	0·56	3·20	14·3	2·20	0·04	358000	55000
V	4	II mit $NaOCl$[7]) gebleicht (schwach sauer)	13·73	0·76	—	10·5	—	—	262000	—
VI	5	II mit $NaOCl$[8]) gebleicht (schwach sauer)	13·74	1·15	3·05	6·95	2·05	0·04	174000	51000
VII	6	II mit Aktivin[9]) gebleicht	13·84	1·70	—	4·70	—	—	171500	—
		Nachbehandlung der techn. Kollodiumwollen								
VIII	7	Nicht nachbehandelt	~ 12	2·60	2·80	3·08	1·80	0·033	101500	54000
IX	8	VIII Druckkochung mit Wasser Marke E 950 „hochviscos"	~ 11·9	4·90	2·30	1·63	1·30	0·033	52800	39000
X	9	VIII Wasserkochung intensiver Marke E 510 „niederviscos"	~ 12	12·50	1·75	0·64	0·75	0·033	21100	22500[13])
XI	10	VIII extrem lange Wasserkochung[10]) (niedrigst viscos)	11·8	31·0	—	0·26	—	0·033	8600	—
XII		Kristallisierte Triacetylcellulose				0·228[11])				
XII		(Grenzdextrinacetat 2)				0·0835[12])				

[1]) Trinitrat erhalten nach Vorschrift Trogus, C., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 405. [2]) η_{sp} = spezifische Viscosität nach Staudinger ($= \eta_{rel} - 1$). [3]) $c_{Mol} = M/1000 \cdot 1/\varrho \cdot c_{Gewichtsproz}$ (M = „Grundmolekulargewicht", ϱ = Lösungsdichte). [4]) „Molekulargewicht" nach Staudinger berechnet entsprechend $M = 10^3 \cdot \eta_{sp}/c_{Mol}$; M_0 unter Berücksichtigung von η_0; M_∞ unter Berücksichtigung von η_∞. [5]) 0·5069 g Aktivchlor/L, Raumtemperatur. [6]) 2·0298 g Aktivchlor/L, sehr schwache alkalische Reaktion, Raumtemperatur. [7]) 1·7650 g Aktivchlor/L, 0·0473 norm. HCl, Raumtemperatur. [8]) 2·2040 g Aktivchlor/L, 0·0473 norm. HCl, Raumtemperatur. [9]) Paratoluolsulfonchloramidnatrium von der chemischen Fabrik Pyrgos, Dresden-Radebeul. 1% ig bei 95° C. [10]) Vgl. dazu auch die Angaben über die Viscosität von derartig behandelten Kollodiumwollen bei H. Grard (C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 773), aus denen sich Werte für $8/c_0$ bis zu 0·145 ergeben. [11]) In $CHCl_3$ nach Sakurada, I. und Hess, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 1174. [12]) In Eisessig nach Hess, K. und Rabinowitsch, B.,

sauren oder schwachalkalischen Hypochloritlösungen) eine Erhöhung von c_0 (bzw. Verkleinerung von η_0) im Verhältnis von etwa 1:9 zur Folge hat, während sich η_∞ nur im Verhältnis von etwa 1:1·2 verkleinert. Ähnlich wirkt die Hitzebehandlung der Kollodiumwollen: Erhöhung von c_0 im Verhältnis von etwa 1:12, Erniedrigung von η_∞ im Verhältnis von 1:1·6, wobei für beide Versuchsserien bemerkenswerterweise eine Änderung der chemischen Zusammensetzung nicht beobachtbar ist (praktisch gleicher N-Gehalt der Nitrocellulosen gleicher Art).

Vergleicht man zusammenfassend die äussersten beiden Glieder der beiden Serien von Präparaten abfallender Viscosität („polymerhomologe" Reihe nach H. STAUDINGER), so steht einer Erniedrigung der Viscosität η_0 im Verhältnis von etwa 1:160 eine Erniedrigung von η_∞ von nur 1:2 gegenüber.

Aus Fig. 8 ist ersichtlich, dass alle Präparate bei kleinen Schubspannungen in das Gebiet konstanter Viscosität η_0 einmünden, die sich hier in der Darstellung im doppelt logarithmischen Massstab als Gerade mit Neigung von 45° äussert, und dass alle Kurven bei grossen Schubspannungen nahezu zusammenlaufen. Durch die hohen Schubspannungen werden also die Unterschiede in der Viscosität der Präparate weitgehend ausgeglichen.

Die Viscosität der extrem „depolymerisierten" Kollodiumwolle entspricht etwa der Viscosität der kristallisierten Cellulosederivate von HESS und Mitarbeitern, z. B. der Viscosität der kristallisierten Triacetylcellulose (Grenzdextrinacetat)[1]).

b) Mechanische Behandlung. Auch hier kann nach den Ergebnissen der Fig. 5 nur eine Beeinflussung von c_0 erwartet werden. In Fig. 9 ist eine von H. FIKENTSCHER[2]) ausgeführte Untersuchungsreihe über die Beeinflussung der Viscosität von Kautschuk durch Mastizieren wiedergegeben, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass es sich dabei nicht ausschliesslich um mechanische Einwirkung handelt (teilweise chemische Beeinflussung durch Oxydation). Aus Tabelle 3 geht hervor, dass ähnlich wie im Falle der rein chemischen Behandlung bei Nitrocellulose auch die mechanische Behand-

[1]) DZIENGEL, K., TROGUS, C. und HESS, K., Liebigs Ann. Chem. **491** (1931) 52. HESS, K., TROGUS, C. und DZIENGEL, K., Liebigs Ann. Chem. **501** (1933) 49. SAKURADA, I. und HESS, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 1180 und 1181. HESS, K. und RABINOWITSCH, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1409.

[2]) FIKENTSCHER, H., Kolloid-Z. **49** (1929) 135.

lung bei Kautschuk c_0 im Verhältnis von etwa 1:10 beeinflussen kann. Ähnliches gilt für die mechanische Behandlung von Cellulose durch Mahlen[1]).

Tabelle 3. Einfluss des Walzens auf die Viscosität von Crepe-Kautschuk in Chlorbenzol nach H. FIKENTSCHER.

Walzdauer in Min.	c_0 Gewichtsproz.	$[\eta]$
0[2])	1·65	4·85
30	2·41	3·32
50	4·60	1·74
75	8·00	1·00
140	10·3	0·78
195	12·1	0·66
225	14·0	0·57

c) Temperatur. Aus der allgemeinen Gültigkeit von Formel (4) im Zusammenhang mit den Ausführungen auf S. 243/244 ist zu erwarten, dass der Einfluss der Temperatur auf die η/c-Kurve sich auch nur durch Änderung von c_0 äussert. Da diese Abhängigkeit besonders stark an Cellit-Dioxanlösungen auftritt, sind in Fig. 10 die Messungen an diesem System wiedergegeben, wo-

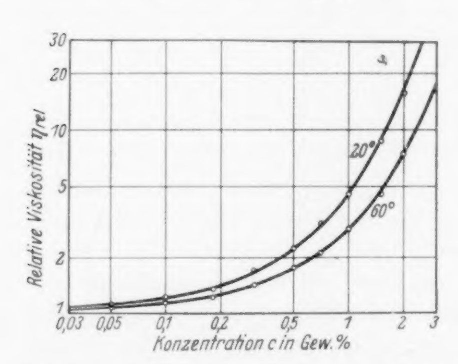


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit von η_0 von Cellit in Dioxan bei verschiedenen Konzentrationen bei 20° und 60° C.

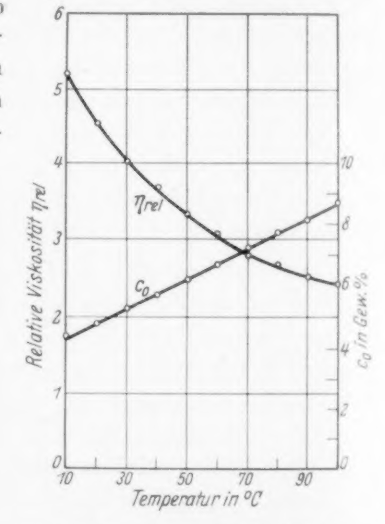


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit von η_0 bei Cellit in Dioxan (1%) von 10° bis 100° C und Temperaturabhängigkeit von c_0.

[1]) FIKENTSCHER, H., loc. cit. WAENTIG, P., Kolloid-Z. 41 (1927) 156.

[2]) Nachweislich strukturviscos, also gemessene Viscosität $> \eta_0$.

raus hervorgeht, dass die η_0/c-Kurve durch Temperaturänderung ohne Änderung ihrer Gestalt auf der c-Achse parallel verschoben wird. Der Temperatureinfluss ist also allein für c_0 zu betrachten. Die Versuche an Cellit in Dioxan ergeben die lineare Abhängigkeit von c_0 von der Temperatur im gesamten Messbereich (10 bis 100° C):

$$c_0 = K\,(1 + \alpha t) = K\,(T + T_0). \tag{7}$$

Im allgemeinen scheint für alle in Frage kommenden Stoffe ein negativer Temperaturkoeffizient zu bestehen, indem bei steigender Temperatur die relative Viscosität abnimmt. In einigen Sonderfällen (z. B. Methylcellulose) bestehen andere Gesetzmässigkeiten, die auf störende Einflüsse (Zerfall eines die Lösung bedingenden Hydrates der Methylcellulose mit zunehmender Temperatur[1])) zurückzuführen sind. Die Betrachtung des Temperaturkoeffizienten von c_0 statt von η_{abs} oder η_{rel} gestattet konzentrationsunabhängigere Temperaturkoeffizienten aufzustellen.

d) **Lösungsmittel.** Auch der Lösungsmitteleinfluss kann sich auf Grund der Gültigkeit von Formel (4) nur in einer Änderung von c_0 äussern. Aus Tabelle 4, der eine Untersuchung von F. Baker[2]) zugrunde liegt, geht hervor, dass ein Einfluss des Lösungsmittels auf c_0 in einem Umfang von etwa 1:2 besteht. Wenn auch dieses Ergebnis in Widerspruch zu den Angaben von Duclaux und Dobry[3]) steht, so bestätigen doch eigene Versuche diesen Einfluss des Lösungsmittels auf c_0. In gleicher Weise wirken Lösungsmittelgemische[4]).

Tabelle 4. Einfluss des Lösungsmittels auf die Viscosität von Kollodiumwolle bei 25° C nach F. Baker.

Lösungsmittel	c_0 Gewichtsproz.	$[\eta]$
Aceton	1·55	5·15
Äthylformiat	1·10	7·28
Methylacetat	1·12	7·15
Äthylacetat	0·97	8·25
Propylacetat	0·97	8·25
Amylacetat	0·97	8·25
Äthylbutyrat	0·92	8·70
Äthylphtalat	0·81	9·90

[1]) Hess, K., Die Chemie der Cellulose. Leipzig 1928. S. 431. Heymann, E., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 846. [2]) Baker, F., loc. cit. [3]) Dobry, A., J. Chim. physique **31** (1934) 571. [4]) Staudinger, H. und Heuer, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129. Vgl. auch Suida, H., Cellulosechem. **12** (1931) 310.

e) Künstliche Mischungen. Wie allgemein angenommen wird, bestehen alle in Frage stehenden Stoffe aus Mischungen verschiedener Teilchengrösse. Schon aus der Gültigkeit von Formel (4) muss gefolgert werden, dass die Teilchengrössenverteilung auf den Verlauf der η_0/c-Kurve keinen Einfluss hat. Nur c_0 ändert sich. Es lag daher nahe, nachzuprüfen, welches Additionsgesetz für Mischungen verschiedener Viscosität gilt. Die Untersuchung von Nitrocellulose in Butylacetat hat ergeben, dass die Mischungsregel folgendermassen lautet:

$$\eta = (1 + \sum_i c_i/c_{0i})^8, \qquad (8)$$

wobei die c_i Konzentrationen der Komponenten in der endgültigen Lösung und c_{0i} die entsprechenden c_0 der Komponenten bedeuten. In Fig. 11 ist das Ergebnis der Messung einer im Verhältnis 1:1 hergestellten Mischung von Präparat VI der Kurve 5 und Präparat III der Kurve 2 (vgl. Tabelle 2 und Fig. 8) wiedergegeben. Die Konzentration aller Lösungen (Ausgangslösungen und Mischlösungen) ist übereinstimmend 1%. Der Wert von η_0 ist nach Formel (8) berechnet worden und entspricht quantitativ den gefundenen Werten.

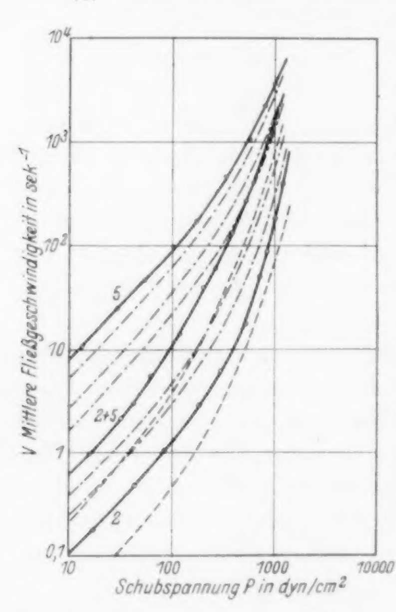


Fig. 11. Fliesskurven von 1%igen Mischungen von Trinitrocellulose in Butylacetat (5 entsprechend Präparat VI, 2 entsprechend Präparat III der Tabelle 2); strichpunktierte Kurven Nitrocellulose aus Baumwolle, gestrichelte Kurven Nitrocellulose aus entsprechend nitrierter Ramie.

In Fig. 12 ist das Ergebnis einer Versuchsreihe von Mischungen aus Präparat I und VII (vgl. Kurve 1 und 6 in Fig. 8) bei verschiedenen Mischungsverhältnissen angegeben. Auch hier ist die auf Grund von Gleichung (8) berechnete Kurve (ausgezogene Kurve) in quantitativer Übereinstimmung mit den gemessenen Versuchspunkten (+). Ausserdem wurden zahlreiche andere, hier nicht näher zu erörternde Versuche durchgeführt, die die angegebene Mischungsregel bestätigen.

Aus den Mischungsversuchen geht hervor, dass die Fliesskurven der Mischungen nicht den Fliesskurven der Präparate entsprechen,

die nach ihren Viscositäten gemäss Fig. 8 zwischen denen liegen, aus denen die Mischungen hergestellt wurden (vgl. Kurve 2 bis 5), so dass mit hoher Wahrscheinlichkeit die Teilchengrössenverteilung auf die Gestalt der Fliesskurve einen grossen Einfluss hat.

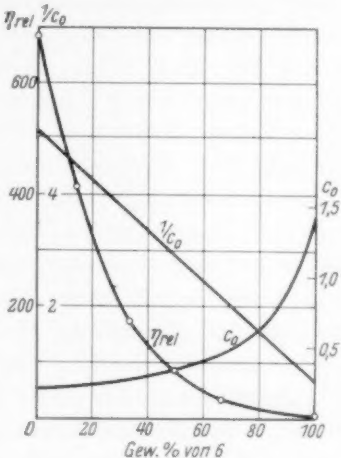


Fig. 12. Abhängigkeit von c_0 von Mischungen von Trinitrobaumwolle in Butylacetat.

Die Gültigkeit von Gleichung (8) bei den Mischungsversuchen zeigt, dass die Viscosität eines hochviscosen Materiales gleicher Konzentration durch Hinzufügen eines minderviscosen Anteiles stets e r h ö h t (!) wird, vorausgesetzt, dass keine chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten auftreten, was durch entsprechende Versuche geprüft wurde.

B e e i n f l u s s u n g v o n γ. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, besteht für den Elastizitätsmodul der drei untersuchten technischen Präparate keine Abhängigkeit von der Vorbehandlung: Die gegen die Konzentration aufgetragenen Werte für γ aller untersuchten Lösungen fallen auf eine Gerade.

Dieses kann aber nur als vorläufiges Ergebnis betrachtet werden.

5. Folgerungen.

Trotz der weitgehenden experimentellen Vertiefung über die mechanischen Eigenschaften strukturviscoser Flüssigkeiten ist es, wie erwähnt, noch nicht möglich, einen streng gültigen molekularen Mechanismus für das Zustandekommen der hohen Viscosität der in Frage stehenden Körperklasse vorzuschlagen. Eine weitere Untersuchung der Temperaturbeeinflussung der Materialkonstanten lässt aber bei Zugrundelegung des in der vorliegenden Untersuchung angenommenen Grundsatzes der Ähnlichkeit dieser Stoffe und der Berücksichtigung möglichst weiter Messbereiche eine Klärung dieses Mechanismus erwarten.

Bei der Ableitung seines bekannten Viscositätsgesetzes hat EINSTEIN bewiesen, dass die Viscosität einer Suspension von Kugeln allein von dem V o l u m e n der Kugeln abhängt. Das bisher zugäng-

liche Versuchsmaterial, insbesondere das oben beschriebene Additionsgesetz, kann mit derselben Vorstellung vereinbart werden: η_0 ist allein eine Funktion der Volumenbeeinflussung in dem Sinne, dass die Strömung des Lösungsmittels durch das Volumen der gelösten Phase gehemmt wird. Dieses Volumen ist bekanntlich sehr viel grösser als das der Trockensubstanz. Genaue Berechnungen über seine Grösse lassen sich nicht anstellen, da die Teilchenform unbekannt ist. Wodurch das grosse Volumen zustande kommt, kann ebenfalls noch nicht angegeben werden. Es fragt sich, ob ausschliesslich eine langgestreckte Gestalt für das grosse Volumen in Betracht (Staudinger) kommt, oder ob dieses durch Solvatation (Fikentscher und Mark) oder durch eine Quellung der suspendierten Teilchen bedingt ist. Jedenfalls ist das grosse Volumen der suspendierten Teilchen eine wesentliche Ursache für das Zustandekommen der hohen Viscosität, denn nur diese Vorstellung scheint die bemerkenswerte Tatsache verständlich zu machen, dass die Viscosität eines hochviscosen Stoffes durch Zufügen eines niederviscosen bei Konstanthaltung der Konzentration des hochviscosen Stoffes erhöht wird, und dass die angegebene Beziehung (8) gilt.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die vorangehenden Ausführungen sich auf Gemische verschiedener Teilchengrösse beziehen. Wie sich einheitliche Fraktionen, also weitgehend homodisperse Systeme gegenüber den behandelten Einflüssen verhalten, ist noch nicht eingehend genug untersucht worden[1]). Erst wenn diese Versuche abgeschlossen sind, wird man auf die Frage nach dem molekularen Mechanismus der hohen Viscosität näher eingehen können.

Eine für das Viscositätsproblem in seinem Zusammenhang mit Konstitutionsfragen grundlegende Frage bezieht sich weiterhin auf die Untersuchung, ob η_0 oder η_∞ für die chemische Konstitution massgebend ist.

In Tabelle 5 ist der Umfang der Viscositätsänderung (minimales c_0 und maximales c_0) durch die Haupteinflüsse (chemische, thermische und mechanische Behandlung) sowie durch Temperatur und Art des Lösungsmittels zusammengestellt. Die Haupteinflüsse sind irreversibel abnehmend.

[1]) Vgl. dazu Hess, K. und Philippoff, W., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 688.

Tabelle 5. Zusammenstellung der verschiedenen Arten von Einflüssen auf die Viscosität strukturviscoser Stoffe.

Art des Einflusses	c_0 min.	c_0 max.	Bereich etwa
Chemisch (Reinigung)	0·195	1·70	1 : 10
Thermische Nachbehandlung	2·60	31·0	1 : 12
Walzen	1·65	14·0	1 : 10
Lösungsmittel	1·55	0·81	1 : 2
Temperatur	4	9·7	1 : 2

Viscositätssteigerung könnte man bei Lösungsmittel- bzw. Temperatureinflüssen erwarten, wobei indessen die Frage berücksichtigt werden muss, auf welchen Bezugsstoff bzw. auf welchen Zustand man zum Vergleich die zu beeinflussende Eigenschaft zu beziehen hat. Bezieht man sich immer auf die niedrigste Temperatur und auf das höchst viscose Lösungsmittel, so sind alle Einflüsse viscositätserniedrigend.

Ob die erreichte maximale Beeinflussung der Viscosität durch die in Tabelle 4 bzw. Tabelle 1 angegebenen Einflüsse tatsächlich eine Grenze der Beeinflussbarkeit von η_0 (bei Wahrung des chemischen Charakters der den Stoff aufbauenden Grundmoleküle) bedeutet, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Immerhin ist bemerkenswert, dass die kristallisierbaren Cellulosederivate, die infolge ihrer Kristallisierbarkeit von der gesamten Präparatserie einer Forderung auf Homodispersität der Lösung und chemische Einheitlichkeit am nächsten kommen dürften[1]), in bezug auf das viscosimetrische Verhalten mit solchen Präparaten vergleichbar sind, die als Endstufe der „Depolymerisierung" auftreten.

Der I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Leverkusen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln, die diese Untersuchung ermöglicht haben, zu grossem Dank verbunden.

[1]) Hess, K., Naturwiss. 22 (1934) 469.

Zur Atomwärme des Nickels bei tiefen Temperaturen.

Von

Klaus Clusius und **Jochen Goldmann.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 35.)

Es wird über Messungen der Atomwärme des Nickels zwischen 10° und 30° abs. berichtet. In Übereinstimmung mit KEESOM und CLARK finden wir, dass Nickel einen anomalen Abfall der Atomwärme zeigt, dem aber weder das BLOCHsche $T^{3/2}$-Gesetz für den Ferromagnetismus, noch das SOMMERFELDsche T-Gesetz für freie Elektronen Rechnung trägt.

Eine Untersuchung der Atomwärme ferromagnetischer Metalle bei tiefen Temperaturen verspricht interessante Aufschlüsse. Auf Grund der HEISENBERGschen Theorie des Ferromagnetismus stellte BLOCH[1]) einige Überlegungen an, nach denen zu der gewöhnlichen Atomwärme noch ein magnetischer Anteil hinzutritt, der bei niedrigen Temperaturen $T^{3/2}$ proportional sein soll. Herr Dr. TELLER war so freundlich uns abzuschätzen, dass beim Nickel der zusätzliche Betrag $4 \cdot 10^{-5}$ $T^{3/2}$ betragen sollte. Mit Hilfe einer Präzisionsmessung hofften wir, den fraglichen Effekt nachweisen zu können. Unsere Messungen ergaben zwischen 10° und 30° abs. in der Tat eine Abweichung im positiven Sinne, die aber viel grösser als erwartet ausfiel und sich ausserdem durch ein $T^{3/2}$-Gesetz nicht darstellen liess[2]). Messungen im Gebiet des flüssigen Heliums konnten infolge unseres Wegganges von Göttingen nicht mehr unternommen werden.

Inzwischen haben KEESOM und CLARK[3]) eine solche Untersuchung ausgeführt. Mit grosser Genauigkeit wurde zwischen 1·1° und 9·2° abs. und weniger genau von 14·3° bis 19·0° abs. die Atomwärme des Nickels ermittelt. Die holländischen Forscher finden ebenfalls, dass ein $T^{3/2}$-Gesetz keinesfalls zur Deutung der Ergebnisse herangezogen werden kann; allenfalls genügt zwischen 1·1° und 9° abs. ein T-Gesetz, das aber einen numerisch 15mal grösseren Faktor

[1]) BLOCH, F., Z. Physik **49** (1928) 619. [2]) Über dieses Ergebnis hat der eine von uns im physikalischen Kolloquium der Universität Kopenhagen bereits am 10. Januar 1935 berichtet. [3]) KEESOM, W. H. und CLARK, C. W., Physica **2** (1935) 513.

als die SOMMERFELDsche Formel für die spezifische Wärme freier Elektronen erfordert.

Da unsere Versuche die Messungen von KEESOM und CLARK nicht nur bestätigen sondern teilweise ergänzen, seien sie im folgenden mitgeteilt.

Experimentelles.

a) Material. Es wurde nach der Methode des Vakuumcalorimeters gearbeitet. Als Versuchskörper diente ein Nickelstab von 21 mm Durchmesser und 72,5 mm Länge. Das Material war uns durch die Nickelberatungsstelle in Frankfurt a. M. als reinstes kompaktes Nickel zur Verfügung gestellt worden, wofür wir nochmals unseren Dank aussprechen. Der Stab wog 217·956 g entsprechend 3·7143 Molen *Ni*, wenn man das Atomgewicht zu 58·69 ansetzt. Eine spiralförmige Nut war auf der Oberfläche eingeschnitten, um den Heizdraht aufzunehmen. Ausserdem war auf der Oberfläche isoliert ein integrierendes Bleiwiderstandsthermometer untergebracht, das bei 20° abs. mit einem Wasserstoffdampfdruckthermometer verglichen wurde. Die Abweichung in der Temperaturangabe von einem Bleidraht reinster Herkunft betrug nur wenige Hundertstel Grad und wurde berücksichtigt. Der Temperaturausgleich erfolgte so schnell, dass eine Überhitzung der Oberfläche durch die Heizenergie nicht zu beobachten war.

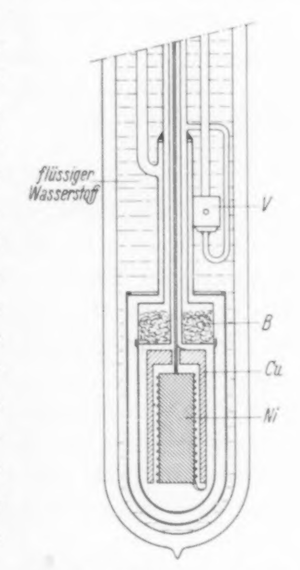


Fig. 1. Anordnung zur Ermittlung der Atomwärme des Nickels zwischen 10° und 30° abs.

b) Apparatur. Der wesentliche Bestandteil der Anordnung, deren elektrischer Teil sich an früher von uns benutzte Apparaturen anlehnte, ist in Fig. 1 wiedergegeben[1]). Der Nickelblock *Ni* hing in einem kupfernen mit Blei gefüllten Schutzmantel *Cu*, der für die Gleichmässigkeit der Temperaturgänge unbedingt notwendig war. Der Schutzmantel war wiederum von einem System dünner, dicht verlöteter Blechbüchsen umgeben, die

[1]) Siehe auch CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 41.

zum Temperaturausgleich mit etwas Helium gefüllt oder zur thermischen Isolation evakuiert werden konnten.

Die gesamte Anordnung wurde mit flüssigem Wasserstoff auf 20° abs. abgekühlt. Um Temperaturen von 10° abs. zu erreichen, wurde der Behälter *B* mit flüssigem Wasserstoff gefüllt, wo er durch eine leistungsfähige Pumpe zum Erstarren und Verdampfen bei etwa 1 mm Druck gebracht wurde. Die Füllung geschah sehr bequem bei einem geringen Unterdruck in *B* durch Öffnen des Ventils *V* aus dem Vorrat der Badflüssigkeit in wenigen Sekunden. Das Ventil, dessen Sitz aus weich geglühtem Messing und dessen Spindel aus gehärtetem Stahl bestand, schloss auch bei tiefer Temperatur absolut hochvakuumdicht. Durch diese Vorrichtung wurde gegenüber dem früher üblichen Einkondensieren des Wasserstoffes nicht nur ein Zeitgewinn von 2 Stunden, sondern auch eine sehr bedeutende Ersparnis an Badflüssigkeit erzielt.

Ergebnisse und Diskussion.

1. Tabelle 1 gibt die einzelnen Versuchspunkte für die Atomwärme wieder. Unsere Ergebnisse, die Leidener Resultate und einige von Eucken und Werth[1]) herrührende Daten sind in Fig. 2 eingetragen. Die Göttinger Messungen schliessen sich bei 10° abs. ausgezeichnet an die Leidener an und ergänzen sie bis 14° abs. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Laboratorien ist bis 17° abs. gut; oberhalb dieser Temperatur liegen die Leidener Werte etwa 2 bis 3% zu tief. Insgesamt kann man feststellen, dass die C_p-Kurve des Nickels zwischen 1° und 30° abs. zu den in dieser Gegend am genauesten bekannten Atomwärmen gehört.

Tabelle 1. Atomwärme des Nickels.

T°_{abs}	$C_{p\,gem}$	T°_{abs}	$C_{p\,gem}$	T°_{abs}	$C_{p\,gem}$	T°_{abs}	$C_{p\,gem}$
$10{\cdot}0_5$	$0{\cdot}023_4$	$12{\cdot}0_3$	$0{\cdot}030_6$	$15{\cdot}1_4$	$0{\cdot}044_5$	$21{\cdot}5_0$	$0{\cdot}092_3$
$10{\cdot}2_8$	$0{\cdot}023_1$	$12{\cdot}5_2$	$0{\cdot}032_2$	$16{\cdot}7_1$	$0{\cdot}053_0$	$21{\cdot}6_5$	$0{\cdot}094_2$
$10{\cdot}6_5$	$0{\cdot}025_1$	$12{\cdot}9_6$	$0{\cdot}034_9$	$16{\cdot}8_4$	$0{\cdot}053_6$	$22{\cdot}1_7$	$0{\cdot}100_6$
$10{\cdot}8_2$	$0{\cdot}025_7$	$13{\cdot}2_6$	$0{\cdot}035_4$	$17{\cdot}0_3$	$0{\cdot}055_0$	$23{\cdot}4_8$	$0{\cdot}117_0$
$10{\cdot}8_3$	$0{\cdot}025_7$	$13{\cdot}5_5$	$0{\cdot}037_1$	$17{\cdot}0_6$	$0{\cdot}045_1$	$23{\cdot}8_2$	$0{\cdot}121_5$
$11{\cdot}6_7$	$0{\cdot}029_3$	$13{\cdot}6_5$	$0{\cdot}037_8$	$18{\cdot}9_7$	$0{\cdot}068_5$	$24{\cdot}5_4$	$0{\cdot}132_2$
$11{\cdot}7_1$	$0{\cdot}029_7$	$14{\cdot}6_7$	$0{\cdot}042_2$	$19{\cdot}0_9$	$0{\cdot}069_6$	$25{\cdot}6_6$	$0{\cdot}150_5$
$11{\cdot}7_2$	$0{\cdot}029_4$	$15{\cdot}0_5$	$0{\cdot}044_3$	$21{\cdot}2_1$	$0{\cdot}089_4$	$25{\cdot}9_7$	$0{\cdot}155_4$

[1]) Eucken, A. und Werth, H., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 152.

2. In der Figur ist ferner für $\Theta = 380°$ die entsprechende DEBYE-Funktion $C_s = 8{\cdot}47 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$ gestrichelt eingezeichnet. Die grosse Abweichung — besonders bei tiefen Temperaturen — ist ohne weiteres sichtbar. Weder mit diesem noch mit einem anderen Θ-Wert ist eine Darstellung der Versuchswerte möglich. Schon EUCKEN und WERTH betonten, dass das T^3-Gesetz unterhalb 20° abs. nicht gelten könne.

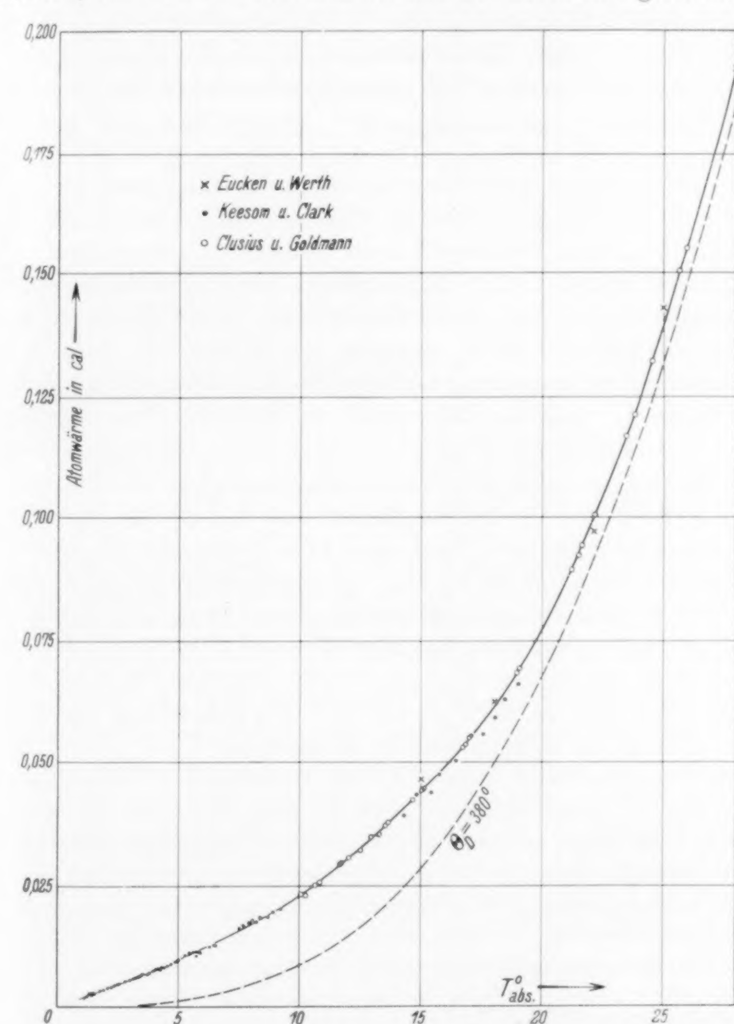


Fig. 2. Experimentell von verschiedenen Autoren gefundener Verlauf der Atomwärme des *Ni*. Zum Vergleich ist eine DEBYE-Funktion für $\Theta_D = 380°$ eingetragen.

Will man die Temperaturabhängigkeit der Anomalie empirisch erfassen, so muss der vom Gitter herrührende Schwingungsanteil C_s der Atomwärme von den beobachteten C_p-Werten in Abzug gebracht werden. Der Restbetrag sollte dann entweder durch die BLOCHsche Formel $C_m = 4 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}$ oder durch den SOMMERFELDschen Ansatz für freie Elektronen $C_e = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-4} \cdot T$ zu deuten sein[1]).

3. Am einfachsten nimmt man an, dass der Gitterbetrag C_s dem T^3-Gesetz exakt folgt. Sicher ist das keineswegs. Selbst die quasi-einatomigen Kristalle von Natriumchlorid und Lithiumfluorid befolgen das DEBYEsche Gesetz nicht[2]), obwohl hier jede von den Leitungselektronen herrührende Komplikation wegfällt. Bei den genannten Salzen steigt der Θ-Wert mit sinkender Temperatur stark an. Dasselbe ist bei den Θ-Werten des Zinks der Fall, wenn die Wärmekapazität der freien Elektronen nach SOMMERFELD abgezogen wird. Bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen kann man keine genaue Voraussage machen, wann dieser beschleunigte Abfall der Atomwärme eintritt und wie gross er im einzelnen sein wird[3]).

Diese Unsicherheit ist im vorliegenden Fall nicht sehr wesentlich. Wir nehmen an, dass der Gitteranteil der Molwärme dem T^3-Gesetz folgt; andernfalls ist die Differenz $C_p - C_s$ noch etwas grösser, wodurch die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie nur verschärft wird.

4. KEESOM und CLARK berechneten den Θ-Wert des Nickels aus elastischen Daten zu 413°. Legt man diese Zahl zugrunde, so findet man Kurve I auf Fig. 3 für $C_p - C_s$. Im allgemeinen fällt der elastisch berechnete Θ-Wert mit dem thermisch ermittelten nicht genau zusammen, sondern weicht mindestens um 5 bis 10% von ihm ab. Zieht man die erwähnten Versuche von EUCKEN und WERTH heran, so findet man, dass ein Θ-Wert von 413° zur Darstellung der Atomwärme des Nickels nicht besonders geeignet ist.

Nach EUCKEN und WERTH ist der DEBYEsche Θ-Wert von 80° bis 30° abs. hinunter ziemlich konstant etwa 375°; bei den tiefsten Temperaturen steigt er etwas an. Da die Anomalie der Atomwärme bei 30° ziemlich plötzlich einzusetzen scheint, wird man am besten unterhalb dieser Temperatur mit einem Θ-Wert von 380° rechnen.

1) Siehe Energie- und Wärmeinhalt. Handbuch der Experimentalphysik, VIII, 1. Teil. S. 217. 2) Siehe Diskussionsbemerkung CLUSIUS zum Vortrag von KEESOM, W. H., Z. techn. Physik **12** (1934) 515. 3) Zur Deutung dieses Effektes bei Ionenkristallen siehe BLACKMAN, M., Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1935) 405; **149** (1935) 122.

Man erhält dann für $C_p - C_s$ die Kurve II in Fig. 3. Danach steigt die Anomalie zunächst linear an, erreicht bei 12° abs. ein Maximum und fällt bei höheren Temperaturen allmählich wieder ab. Wir möchten dieser Deutung den Vorzug geben, zumal es möglich ist, dass die von den Elektronen herrührenden zusätzlichen Atomwärmen tatsächlich einen solchen Verlauf zeigen können[1]).

5. Wie man den Θ-Wert im übrigen auch ansetzen mag, die resultierende Kurve kann in keinem Falle durch ein $T^{3/2}$-Gesetz oder T-Gesetz dargestellt werden. Weder die BLOCHsche noch die

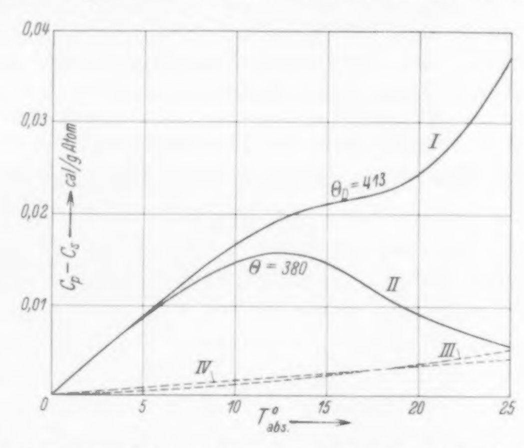


Fig. 3. Verlauf der Anomalie der Atomwärme des *Ni* nach Abzug des von den Gitterschwingungen herrührenden Anteils C_s. I für $\Theta = 413°$; II für $\Theta = 380°$. Die theoretischen Kurven sind gestrichelt eingetragen. Kurve III nach BLOCH: $C_p - C_s = 4 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}$. Kurve IV nach SOMMERFELD: $C_p - C_s = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-4} \cdot T$.

SOMMERFELDsche Formel stimmen numerisch auch nur grössenordnungsmässig, wie die entsprechenden punktierten Kurven zeigen.

Bei dieser Sachlage sind genaue Messungen der spezifischen Wärme anderer ferromagnetischer Metalle von grösstem Interesse. Das Eisen scheint sich ebenso wie Nickel zu verhalten[2]); ein $T^{3/2}$-Gesetz ist an dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht nachzuweisen. Sehr wichtig erscheinen uns Messungen dieser Metalle im Zustande magnetischer Sättigung bei Helium- und Wasserstofftemperaturen, die zweckmässig noch durch Messungen der Ausdehnungskoeffizienten

[1]) Siehe Diskussionsbemerkung STÜCKELBERG zum Vortrag KEESOM, W. H., loc. cit. [2]) EUCKEN, A. und WERTH, H., loc. cit. SIMON, F. und SWAIN, R. C., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 189.

zu ergänzen sind. Der Elektronenanteil der Atomwärme sollte sich im Ausdehnungskoeffizienten nicht bemerkbar machen; auf diesem Wege müsste prinzipiell die empirische Aufspaltung des Energieinhalts in einen Gitteranteil und einen Elektronenanteil möglich sein. Abschliessend kann man feststellen, dass die bisherigen theoretischen Ansätze nicht ausreichen, um die Atomwärme der Ferromagnetika bei tiefen Temperaturen quantitativ zu beschreiben.

Die Messungen wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen im Sommer 1934 ausgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Bereitstellung von Apparaten und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns, wofür wir auch hier herzlich danken.

Zusatz nach der Drucklegung.

Die beschriebene Merkwürdigkeit des Nickels hat — worauf uns Herr Dr. GORTER aufmerksam machte — inzwischen durch eine Arbeit von MOTT ihre Aufklärung gefunden[1]). Danach kommt der zusätzliche Anstieg der Atomwärme folgendermassen zustande: Nickel besitzt 28 Aussenelektronen; von diesen sollten 2 in der K-Schale, 8 in der L-Schale, 16 in der M-Schale und 2 in der N-Schale stecken; insbesondere sollten 8 Stück $3d$-Elektronen und 2 Stück $4s$-Elektronen vorliegen. Im Kristall befinden sich nun wegen der Überlappung des $3d$- und $4s$-Bandes nicht 8, sondern 9·4 Elektronen pro Atom im $3d$-Band. Die Differenz von 0·6 Elektronen sitzt im $4s$-Band; ihr Fehlen im $3d$-Band ruft den tatsächlich beobachteten Ferromagnetismus entsprechend 0·6 „positiven Löchern“ hervor.

Nun ändert sich zwar die Art der Verteilung zwischen dem $3d$- und $4s$-Band mit wachsender Temperatur zunächst nicht; dagegen werden die obersten Zustände innerhalb des $3d$-Bandes, die sehr dicht benachbart liegen, allmählich aufgefüllt. Die dadurch bedingte zusätzliche Atomwärme entspricht in der Tat dem bei tiefen Temperaturen beobachteten Wert und verläuft T proportional.

Somit stellt sich heraus, dass zwar dieselben Elektronen, die für den Ferromagnetismus verantwortlich sind, die Anomalie der Atomwärme des Nickels verursachen, dass aber beide Effekte im Grunde nichts miteinander zu tun haben.

[1]) MOTT, N. F., Proc. Roy. Soc. London **152** (1935) 42.

Würzburg, Physik.-chem. Abt. des chem. Universitätsinstituts.
Berlin.

Über polymorphe Umwandlung bei einfachen Ionengittern. I.

Versuche zur Umwandlug von *CsCl*- in *NaCl*-Gitter durch Erhitzen[1]).

Von

Gustav Wagner und **Ludwig Lippert.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 35.)

Die 6 Salze: *CsCl*, *CsBr*, *CsJ*, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ*, welche sämtlich im *CsCl*-Gitter kristallisieren, werden bei Temperaturen bis nahe an den Schmelzpunkt röntgenographisch untersucht. Dabei ergibt sich, dass *CsCl* sich bei $445 \pm 5°$ in das *NaCl*-Gitter umwandelt mit der Gitterkonstanten $7 \cdot 02 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei den übrigen Salzen bleibt dagegen das ursprüngliche Gitter in dem untersuchten Temperaturbereich erhalten. Aus dem Gange der Gitterenergien mit der Temperatur lässt sich die Umwandlungswärme α- $\rightleftarrows$ β-*CsCl* zu 1·8 kcal/Mol schätzen.

Einleitung.

Über die Erscheinung der Polymorphie, d. h. des Kristallisierens eines Stoffes in verschiedenen Kristallgittern unter verschiedenen physikalischen Bedingungen, sind wir besonders bei den chemischen Elementen und auch bei einigen Verbindungsklassen ziemlich gut unterrichtet. Es liegt darüber ein verhältnismässig reichliches Tatsachenmaterial vor, aus dem sich bereits einige allgemeinere Regeln ableiten liessen[2]). Dagegen sind unsere Kenntnisse über polymorphe Umwandlungen gerade bei den einfach gebauten heteropolaren binären Verbindungen vom Typus der Alkalihalogenide noch sehr spärlich.

Diese Verbindungen kristallisieren bekanntlich zum überwiegenden Teile im *NaCl*-Gitter, nur bei NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, *CsCl*, *CsBr*, *CsJ*, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ*[3]) liegt das raumzentrierte *CsCl*-Gitter vor. Für die drei Ammoniumhalogenide ist die polymorphe Umwandlung in das *NaCl*-Gitter röntgenographisch festgestellt worden, das oberhalb 187·3° bzw. 137·8° bzw. −17·6° stabil ist[4]). Bei den übrigen

[1]) Dissertation der Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg, eingereicht am 9. März 1934 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) Vgl. etwa die zusammenfassende Darstellung von Stintzing, H., „Polymorphie vom Standpunkt der Röntgenforschung", in „Ergebnisse der technischen Röntgenkunde", Bd. IV. Leipzig 1934. S. 113 bis 129 und die dort aufgeführte Literatur.

[3]) Hier jedoch erst oberhalb 170° bis 180°. Siehe Barth, T. und Lunde, G., Z. physik. Chem. **122** (1926) 300.

[4]) Ewald, P. P. und Hermann, C., Strukturbericht 1913 bis 1928. Z. Kristallogr. Erg.-Bd. 1931, S. 107 bis 109.

oben aufgeführten Verbindungen ist der Übergang aus der raumzentrierten in die flächenzentrierte *NaCl*-Anordnung dagegen experimentell noch nicht nachgewiesen. Dass er, wenigstens beim *CsCl*, möglich ist, dafür sprechen eine Reihe älterer Beobachtungen. So fanden ŽEMCŽUŽNY und RAMBACH[1]) in den Abkühlungskurven binärer Gemische verschiedener Alkalihalogenide mit *CsCl* als einer Komponente Haltepunkte bei 451°, die erst verschwanden, wenn der Gehalt der Gemische an *CsCl* unter etwa 88 Molproz. gesunken war. Ein ähnliches Verhalten zeigen nach SANDONNINI und SCARPA[2]) Mischungen des *CsCl* mit *CuCl*, *AgCl* und *TlCl*, ebenfalls bei etwa 450°. KORRENG[3]) und KEITEL[4]) geben für reines *CsCl* 479° bzw. 443° als Übergangstemperatur der beiden Modifikationen ineinander an; das optische Verhalten zeigt, dass sie beide dem kubischen System angehören.

Die erste, wenn auch negative, Vermutung über die Struktur der unterhalb 450° stabilen Modifikation findet sich in einer Arbeit von FAJANS und GRIMM[5]). Hier wird aus Abweichungen im Gange der Molvolumina geschlossen, dass *CsCl*, *CsBr* und *CsJ* nicht das *NaCl*-Gitter der übrigen Alkalihalogenide besässen. Eine Bestätigung dieser Vermutung und darüber hinaus die positive Feststellung des raumzentrierten *CsCl*-Gitters bei den drei „anomalen" *Cs*-Salzen ergab sich dann aus den Messungen von DAVEY und WICK[6]).

Man deutete nun die oben angeführte Beobachtung am *CsCl* als Modifikationswechsel, bestehend in dem Übergang *CsCl* → *NaCl*-Gitter bei etwa 450° und nahm stillschweigend auch für *CsBr* und *CsJ* das gleiche Verhalten an, besonders nachdem bei den Ammoniumsalzen eine derartige Umwandlung röntgenographisch festgestellt worden war[7]). SPANGENBERG berechnete aus der Dichte die Gitterkonstante der hypothetischen *NaCl*-Modifikation des *CsCl* zu 6·914 Å[8]).

Experimentell geklärt ist das Wesen der für *CsCl* wahrscheinlich gemachten Umwandlung jedoch noch nicht; diese Lücke sollen unsere

---

[1]) ŽEMCŽUŽNY, S. und RAMBACH, F., Z. anorg. allg. Chem. **65** (1910) 403.
[2]) SANDONNINI, C. und SCARPA, G., Atti Accad. Lincei (5) **21**, II (1912) 77.
[3]) KORRENG, E., Z. anorg. allg. Chem. **91** (1912) 194. [4]) KEITEL, H., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beil.-Bd. (A) **52** (1925) 378. [5]) FAJANS, K. und GRIMM, H. G., Z. Physik **2** (1920) 304. [6]) DAVEY, W. P. und WICK, F. G., Physic. Rev. **17** (1921) 403. [7]) Loc. cit., Anm. 4, S. 263. [8]) SPANGENBERG, H., Z. Kristallogr. **57** (1922) 495.

Untersuchungen schliessen. Wir stellten jedoch die Frage allgemeiner so: ob und unter welchen Bedingungen

1. alle oben angeführten heteropolaren Verbindungen vom $CsCl$-Typ im $NaCl$-Gitter erhalten werden können,

2. alle unter normalen Bedingungen $NaCl$-Struktur besitzenden Alkalihalogenide ins $CsCl$-Gitter umgewandelt werden können.

In der folgenden ersten Arbeit berichten wir über unsere Versuche zu **1.**, den Übergang vom $CsCl$- zum $NaCl$-Gitter lediglich durch Temperaturerhöhung zu erreichen[1]).

Experimenteller Teil.

1. Die Messanordnung.

Wir benutzten die reinsten von Merck erhältlichen Präparate von $CsCl$, $CsBr$ und $TlCl$; CsJ, $TlBr$ und TlJ wurden aus den Carbonaten durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Die Debye-Scherrer-Diagramme der Substanzen zeigten keinerlei Fremdlinien.

Da die gesuchten $NaCl$-Gitter erst in dem Temperaturgebiet um 400° herum zu erwarten waren, machten wir einige Vorversuche mit einer Debye-Scherrer-Kamera mit Präparat-Heizvorrichtung[2]) bei einem Filmdurchmesser von 114·6 mm. Hierbei zeigte sich, dass bei Verwendung des üblichen Öfchens aus einer offenen Chromnickelspirale die Temperaturkonstanz ungenügend blieb. Wir betteten daher zur Erhöhung der Wärmekapazität die Heizspirale in eine erhärtende Schicht aus Asbest-Wasserglas ein und liessen nur etwas unterhalb der Ofenmitte einen Zylinder von etwa 2 mm Höhe frei für Ein- und Austritt der Strahlung; der Primärstrahl konnte keine Windung des Heizdrahtes treffen. Zur Abkürzung der Belichtungszeit verkleinerten wir den Kameraradius auf 16·26 mm. Den damit naturgemäss verbundenen Verlust an Messgenauigkeit hielten wir durch die sehr präzise Ausführung der Kamera, exakt definierte Lage der Filme und gute Justierbarkeit der Präparate in mässigen Grenzen. Der hohe Dampfdruck der Cs- und der Tl-Salze schloss die Verwendung lediglich gepresster Stäbchen aus und machte den Einschluss der Präparate notwendig. Hierzu erwiesen sich Quarz-

---

[1]) Vgl. unsere vorläufige Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 471.

[2]) Cohn, W. M., Z. Instrumentenkde **50** (1930) 198. Bloch, R. und Müller, H., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 245. Wassermann, G., Metallwirtsch. **10** (1931) 922. Vegard, L., Naturwiss. **18** (1930) 1098. Z. physik. Chem. **68** (1931) 184.

röhrchen als nicht gut geeignet; denn Wandstärken, die mechanisch stabil genug waren, absorbierten die Sekundärstrahlung zu stark und bewirkten eine starke Schleierschwärzung der Filme. Wir schmolzen daher unsere Substanzen zur Aufnahme in die üblichen „Mark"röhrchen aus Glas ein und verhinderten deren Umbiegen oberhalb des Erweichungsintervalles dadurch, dass wir sie mit Ausnahme des obersten 1 bis 2 mm langen Endes in Quarzhülsen steckten. Von der Strahlung wurde nur der aus dem stützenden Quarzrohr herausragende Teil des Glasröhrchens getroffen. Dieses liess sich so bis zu Temperaturen von 590° benutzen. Die Präparate konnten mit Hilfe eines kleinen Goniometerköpfchens sehr genau justiert werden, welches beim Drehen nur eine Kreisfläche von 14 mm Radius bestrich[1]).

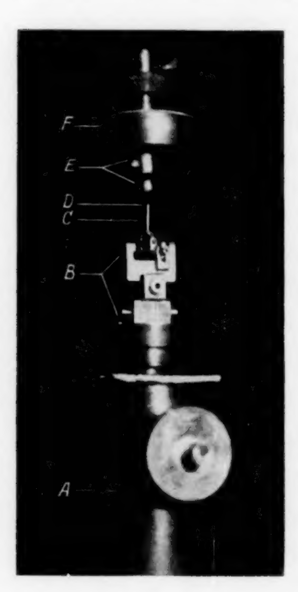


Fig. 1.
Kleine DEBYE-SCHERRER-Kamera für Röntgenaufnahmen bei hohen Temperaturen.

Fig. 1 zeigt den aus dem Kamerakörper *A* herausgezogenen Goniometerkopf *B*, die Quarzhülse *C* mit dem herausragenden Stück des Glasröhrchens *D*. *E* ist der Heizofen; er sitzt zentrierbar im Kameradeckel *F* und wird nach dem Einsetzen des Präparates über dieses hinuntergeschoben. Die Ofentemperaturen wurden einem Temperatur-Watt-Diagramm entnommen, dessen Eichung durch bekannte Schmelzpunkte in der Weise erfolgte, dass sich die Eichsubstanzen, in „Mark"röhrchen eingeschlossen, an der gleichen Stelle befanden wie nachher die Präparate bei den Aufnahmen. Der Beginn des Schmelzens konnte durch die Kamerablende hindurch mittels eines Mikroskopes grosser Brennweite beobachtet werden. Bei Entnahme des Heizstromes aus einer Akkumulatorenbatterie blieben die Schwankungen der Ofentemperatur, kontrolliert durch ein Thermoelement mit der Lötstelle am Orte des durchstrahlten Präparateteiles, unterhalb $\pm 2°$.

[1]) Dieses, sowie die ausserordentlich präzise gebauten Kameras wurden von Mechanikermeister Rudolf Wendel in der Werkstätte des Würzburger physikalischen Institutes nach unseren Angaben gebaut.

Der Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Aufnahmen wurden jeweils die Gitterkonstanten der gleichen Stoffe bei Zimmertemperatur als Standardwerte zugrunde gelegt. Bei der Benutzung gleich dicker „Mark“röhrchen (0·5 mm) erübrigen sich dann alle Korrekturen für Stäbchendicke und Absorption für die gemessenen Werte. Die Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur haben die folgenden Werte: *CsCl*: $a_w = 4·110$; *CsBr*: $a_w = 4·287$; *CsJ*: $a_w = 4·56$[1]; *TlCl*: $a_w = 3·830$[2]; *TlBr*: $a_w = 3·97$[1]; *TlJ*: $a_w = 4·18 \cdot 10^{-8}$ cm[3]).

2. Die Messungen.

Um ein vollständiges Bild vom Verhalten zunächst der *Cs*-Salze bei Temperaturerhöhung zu bekommen, begannen wir mit den Aufnahmen bei Zimmertemperatur und gingen mit der Temperatur so nahe an den Schmelzpunkt heran, als wir noch vermessbare Diagramme bekamen. Oberhalb 400°, im mutmasslichen Umwandlungsgebiet, legten wir die Messpunkte sehr nahe aneinander, wie aus den Tabellen 10 bis 12 und aus Fig. 2 ersichtlich ist. Ein Auszug aus dem umfangreichen Versuchsmaterial findet sich in den Tabellen 1 bis 9[4]).

Tabelle 1. *CsCl* bei 425°. Fe-K_α-Strahlung.

Int.	$2a$ in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	$h\,k\,l$
m.	22·1	19·0	1057	528	2	1 1 0
ss.	27·1	23·4	1577	529	3	1 1 1
s.	31·5	27·4	2118	529	4	2 0 0
s.	35·5	31·0	2653	530	5	2 1 0
m.	39·2	34·15	3115	526	6	2 1 1
m.	67·2	59·0	7363	527	14	3 2 1

α-*CsCl*: $a_w = 4·20 \cdot 10^{-8}$ cm.

[1]) Werte aus Ewald, P. P. und Hermann, C., Strukturbericht 1913 bis 1928. Z. Kristallogr. Erg.-Bd. 1931. [2]) Möller, K., Naturwiss. **21** (1933) 223. [3]) Mittel aus den bei T. Barth und G. Lunde (Z. physik. Chem. **122** (1926) 300 und in Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, 2) angegebenen Werten. [4]) Das gesamte Material ist in der Dissertation von L. Lippert, Würzburg 1934, zusammengestellt.

Tabelle 2. *CsCl* bei 440° Fe-K_α-Strahlung.

Int.	$2a$ in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$ α	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$ β	$h^2+k^2+l^2$ α	$h^2+k^2+l^2$ β	$h\,k\,l$ α	$h\,k\,l$ β
m.	18·5	15·7	741	—	185	—	4		2 0 0
m.	22·1	19·0	1060	530	—	2	—	1 1 0	—
m.	26·3	22·8	1502	—	187	—	8	—	2 2 0
s.	31·3	27·3	2104	—	190	—	11	—	3 1 1
s.	32·5	28·4	2262	—	188	—	12	—	2 2 2
s.	35·2	31·0	2650	530	—	5	—	2 1 0	—
m.	38·95	34·25	3165	527	—	6	—	2 1 1	—

α-*CsCl*: $a_w = 4{\cdot}23$ (*CsCl*-Gitter). β-*CsCl*: $a_w = 7{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$ cm (*NaCl*-Gitter).

Tabelle 3. β-*CsCl* bei 455°. Fe-K_α-Strahlung.

Int.	$2a$ in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	$h\,k\,l$
m.	18·5	15·7	736	184	4	2 0 0
m.	26·25	22·7	1485	185	8	2 2 0
s.	31·0	27·0	2061	187	11	3 1 1
s.	32·35	28·15	2225	185	12	2 2 2
s.	43·5	38·0	3790	189	20	4 2 0

β-*CsCl*: $a_w = 7{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$ cm (*NaCl*-Gitter).

Tabelle 4. *CsBr* bei 455°. Cu-K_α-Strahlung.

Int.	$2a$ in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	$h\,k\,l$
st.	17·0	14·4	622	311	2	1 1 0
m.	24·0	20·6	1238	309	4	2 0 0
st.	29·5	25·5	1855	309	6	2 1 1
s.	34·4	29·8	2470	309	8	2 2 0
m.	38·7	33·75	3087	309	10	3 1 0
ss.	46·9	41·0	4304	307	14	3 2 1

CsBr: $a_w = 4{\cdot}38 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 5. *CsBr* bei 585°. Cu-K_α-Strahlung.

Int.	$2a$ in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	$h\,k\,l$
st.	16·7	14·2	602	301	2	1 1 0
m.	23·5	20·7	1192	298	4	2 0 0
s.	29·0	25·0	1792	299	6	2 1 1
s.	33·7	29·2	2380	298	8	2 2 0
s.	38·1	33·7	2998	300	10	3 1 0

CsBr: $a_w = 4{\cdot}45 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 6. *CsJ* bei 460°. *Fe*-K_α-Strahlung.

Int.	2 *a* in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	*h k l*
st.	20·05	17·0	855	427	2	1 1 0
st.	28·35	24·3	1094	425	4	2 0 0
ss.	32·05	27·45	2125	425	5	2 1 0
m.	34·9	30·3	2545	427	6	2 1 1
s.	41·15	35·8	3422	427	8	2 2 0
s.	46·75	40·7	4252	425	10	3 1 0

CsJ: $a_w = 4{\cdot}68 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 7. *CsJ* bei 560°. *Fe*-K_α-Strahlung.

Int.	2 *a* in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	*h k l*
m.	19·7	16·7	823	412	2	1 1 0
s.	28·1	24·1	1667	416	4	2 0 0
m.	34·7	30·0	2500	416	6	2 1 1

CsJ: $a_w = 4{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 8. *TlCl* bei 380°. *Fe*-K_α-Strahlung.

Int.	2 *a* in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	*h k l*
st.	23·75	20·35	1215	607	2	1 1 0
m.	29·15	25·25	1819	606	3	1 1 1
m.	33·9	29·5	2424	606	4	2 0 0
m.	38·2	33·4	3030	606	5	2 1 0
st.	42·35	37·1	3638	606	6	2 1 1
ss.	54·25	47·6	5453	606	9	3 0 0
st.	58·25	51·1	6075	606	10	3 1 0

TlCl: $a_w = 3{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 9. *TlBr* bei 415°. *Fe*-K_α-Strahlung.

Int.	2 *a* in mm	ϑ Grad	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$	$\frac{\sin^2\vartheta}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^4$	$h^2+k^2+l^2$	*h k l*
st.	22·9	19·75	1141	570	2	1 1 0
ss.	28·3	24·5	1720	573	3	1 1 1
st.	32·9	28·6	2292	573	4	2 0 0
m.	36·75	32·2	2840	568	5	2 1 0
st.	41·0	35·7	3405	568	6	2 1 1
s.	48·4	42·3	4529	567	8	2 2 0
m.	55·85	48·85	5670	567	10	3 1 0

TlBr: $a_w = 4{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Änderung der Gitterkonstanten und der aus ihnen berechneten Dichten mit steigender Temperatur ist für die drei *Cs*-Halogenide aus den Tabellen 10 bis 12 zu ersehen. Die in den letzten Spalten dieser Tabellen aufgeführten Gitterenergien berechneten wir nach der älteren Formel von BORN[1]) für einen zweiatomigen regulären heteropolaren Kristall:

$$U = 279{\cdot}1 \cdot \frac{A\,z^2}{p} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{d}{M\,p}\right)^{1/3} \text{kcal}, \tag{1}$$

worin bedeuten:

U = Gitterenergie, n = Abstossungspotential.
M = Molekulargewicht, d = Dichte.
p = Zahl der Moleküle in der durch die kürzesten Abstände: Metallion → Halogenion umschlossenen (rhomboedrischen) Zelle.
A = Absolutwert der elektrostatischen Energie dieser Zelle, bezogen auf $e = 1$ und Abstand Metallion → Halogenion = 1.
z = Zahl der Ionenladungen.

Mit $n = 9$ und $z = 1$ ergibt die obige Formel für Kristalle vom

$$NaCl\text{-Typus:} \quad U = 578 \sqrt[3]{d/M}, \tag{2}$$

$$CsCl\text{-Typus:} \quad U = 540 \sqrt[3]{d/M}. \tag{3}$$

Die Benutzung des neuerdings von BORN und MAYER[2]) sowie von MAYER und HELMHOLTZ[3]) verfeinerten Ansatzes für die Gitterenergie erschien uns untunlich, weil über die Temperaturabhängigkeit der meisten in diesen Ansatz eingehenden Grössen noch keine Messungen vorliegen. Um jedoch mit der alten Formel besseren Anschluss an neu gemessene Gitterenergien von Salzen sowohl des *NaCl*- wie des *CsCl*-Gittertypes (*KJ* und *CsJ*)[4]) zu bekommen, korrigierten wir die Zahlenfaktoren in (2) und (3) entsprechend. Die Vernachlässigung, dass wir lediglich die Temperaturabhängigkeit der Dichten berücksichtigten, die wir über die DEBYE-Aufnahmen gemessen haben, kann wohl in Kauf genommen werden, solange wir uns auf einen Vergleich der Gitterenergien innerhalb der Reihe der *Cs*-Halogenide beschränken.

---

[1]) BORN, M., „Die Gittertheorie des festen Zustandes", in „Probleme der Atomdynamik". Berlin 1926. S. 151. [2]) BORN, M. und MAYER, J. E., Z. Physik **75** (1932) 1. [3]) MAYER, J. E. und HELMHOLTZ, L., Z. Physik **75** (1932) 19. [4]) BORN, M. und GÖPPERT-MAYER, M., „Dynamische Gittertheorie der Kristalle", in GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik. Bd. 24, 2. 2. Aufl. Berlin 1933. S. 725.

Tabelle 10.

Temp. °C	Gitterkonstante a_w	Dichte	Abstand $Cs^+ - Cs^+$ $= a_w \cdot \sqrt{3}$	Molvolum in cm³	Gitterenergie in kcal/Mol
		α-Caesiumchlorid			
25	$4{\cdot}11 \cdot 10^{-8}$ cm	4·00	$7{\cdot}12 \cdot 10^{-8}$ cm	42·1	155·2
80	$4{\cdot}12 \cdot 10^{-8}$,,	3·96	$7{\cdot}14 \cdot 10^{-8}$,,	42·5	154·7
120	$4{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$,,	3·94	$7{\cdot}16 \cdot 10^{-8}$,,	42·8	154·4
190	$4{\cdot}145 \cdot 10^{-8}$,,	3·90	$7{\cdot}18 \cdot 10^{-8}$,,	43·2	153·9
220	$4{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$,,	3·89	$7{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$,,	43·3	153·8
240	$4{\cdot}16 \cdot 10^{-8}$,,	3·86	$7{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$,,	43·6	153·5
270	$4{\cdot}16 \cdot 10^{-8}$,,	3·86	$7{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$,,	43·6	153·5
320	$4{\cdot}18 \cdot 10^{-8}$,,	3·82	$7{\cdot}23 \cdot 10^{-8}$,,	44·0	152·9
340	$4{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$,,	3·78	$7{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$,,	44·5	152·4
360	$4{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$,,	3·78	$7{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$,,	44·5	152·4
390	$4{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$,,	3·76	$7{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$,,	44·8	152·1
430	$4{\cdot}21 \cdot 10^{-8}$,,	3·73	$7{\cdot}29 \cdot 10^{-8}$,,	45·1	151·7
445	$4{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$,,	3·64	$7{\cdot}33 \cdot 10^{-8}$,,	46·3	150·7
		β-Caesiumchlorid			
445	$7{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$,,	3·21	—	52·2	154·4
460	$7{\cdot}07 \cdot 10^{-8}$,,	3·15	—	53·5	153·4
485	$7{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$,,	3·13	—	53·8	153·1
530	$7{\cdot}10 \cdot 10^{-8}$,,	3·10	—	54·3	152·7

Tabelle 11. Caesiumbromid.

Temp. °C	Gitterkonstante a_w	Dichte	Molvolum in cm³	Gitterenergie in kcal/Mol
25	$4{\cdot}29 \cdot 10^{-8}$ cm	4·45	47·8	148·8
100	$4{\cdot}30 \cdot 10^{-8}$,,	4·42	48·2	148·3
190	$4{\cdot}31 \cdot 10^{-8}$,,	4·38	48·7	148·1
245	$4{\cdot}32 \cdot 10^{-8}$,,	4·36	48·8	147·7
320	$4{\cdot}33 \cdot 10^{-8}$,,	4·33	49·2	147·4
350	$4{\cdot}34 \cdot 10^{-8}$,,	4·29	49·65	147·0
375	$4{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$,,	4·27	49·9	146·8
400	$4{\cdot}36 \cdot 10^{-8}$,,	4·24	50·2	146·3
420	$4{\cdot}36 \cdot 10^{-8}$,,	4·24	50·2	146·3
440	$4{\cdot}38 \cdot 10^{-8}$,,	4·17	51·1	145·8
460	$4{\cdot}39 \cdot 10^{-8}$,,	4·15	51·3	145·6
480	$4{\cdot}39 \cdot 10^{-8}$,,	4·15	51·3	145·8
520	$4{\cdot}40 \cdot 10^{-8}$,,	4·12	51·7	145·1
540	$4{\cdot}41 \cdot 10^{-8}$,,	4·10	51·9	144·6
560	$4{\cdot}42 \cdot 10^{-8}$,,	4·09	52·1	144·3
580	$4{\cdot}45 \cdot 10^{-8}$,,	3·98	53·5	143·4

Tabelle 12. Caesiumjodid.

Temp. °C	Gitterkonstante a_w	Dichte	Molvolum in cm³	Gitterenergie in kcal/Mol
20	$4{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$ cm	4·53	57·5	139·3
250	$4{\cdot}62 \cdot 10^{-8}$ „	4·36	59·7	138·3
320	$4{\cdot}64 \cdot 10^{-8}$ „	4·30	60·5	137·6
340	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$ „	4·27	60·8	137·4
390	$4{\cdot}66 \cdot 10^{-8}$ „	4·24	61·3	137·0
420	$4{\cdot}67 \cdot 10^{-8}$ „	4·22	61·6	136·5
460	$4{\cdot}68 \cdot 10^{-8}$ „	4·18	62·2	136·3
490	$4{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$ „	4·13	62·9	135·7
540	$4{\cdot}74 \cdot 10^{-8}$ „	4·03	64·6	134·8
560	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$ „	4·01	64·9	134·4

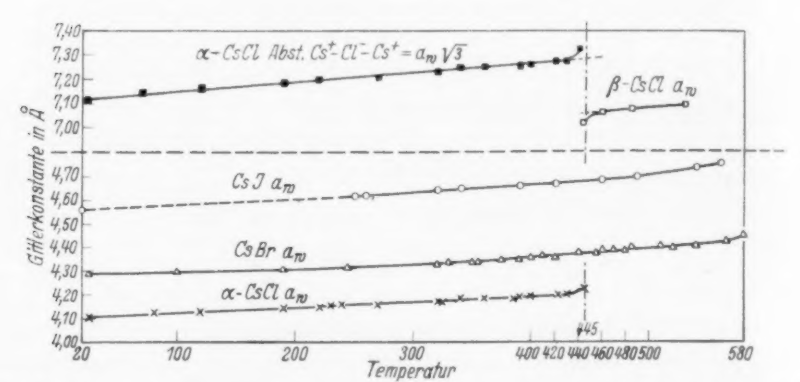


Fig. 2. Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur bei *CsCl*, *CsBr* und *CsJ*. Bei der gestrichelten Horizontalen bricht der Ordinatenmassstab ab.

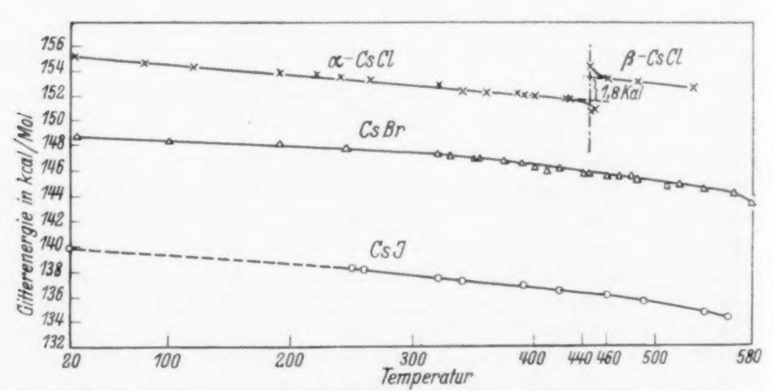


Fig. 3. Änderung der Gitterenergie mit der Temperatur bei *CsCl*, *CsBr*, *CsJ*.

Zur besseren Veranschaulichung der in den Tabellen 10 bis 12 zusammengefassten Ergebnisse unserer Messungen haben wir in Fig. 2 die Gitterkonstanten gegen die Temperatur aufgetragen; Fig. 3 zeigt den Gang der Gitterenergien mit der Temperatur.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus dem oben im Auszug mitgeteilten Versuchsmaterial ersichtlich ist, lassen sich gut vermessbare DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bis etwa 50° unterhalb der Schmelzpunkte der untersuchten Salze erhalten. In welchem Umfange mit steigender Temperatur die Zahl der DEBYE-Linien abnimmt, ist aus den Tabellen 1 bis 7 zu erkennen. Die noch vorhandenen Linien bleiben durchaus scharf, ihre Intensität sinkt jedoch sehr rasch auf Null, wenn man versucht, noch näher an den Schmelzpunkt heranzugehen.

Hinsichtlich der gesuchten Modifikationsänderung ergibt sich folgendes Bild:

a) *CsCl* wandelt sich bei 445 ± 5° in das *NaCl*-Gitter um (siehe Tabellen 2, 3 und 10 sowie Fig. 2 und 3). Das neue Gitter gibt sich zu erkennen durch das Auftreten ungemischter Indices (Tabelle 2 und Tabelle 3), sowie in der Intensitätsabstufung, die der im *NaCl*-Gitter zu erwartenden entspricht.

Am Umwandlungspunkt massen wir die Gitterkonstante des raumzentrierten *α-CsCl* zu $4{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$ cm, die des flächenzentrierten *β-CsCl* zu $7{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$ cm.

Beim Vergleich dieser Zahlen ist zu beachten, dass geometrisch[1]) diese Umwandlung am einfachsten als eine scherungsartige Deformation eines (rhomboedrischen) Parallelepipeds mit den Raumdiagonalen des *α*-Gitters als Begrenzungskanten zum Würfel aufgefasst wird. Die Raumdiagonale des *α*- wird zur Würfelkante des *β*-Gitters und erfährt dabei eine Schrumpfung von 7·33 auf $7{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$ cm also um etwa 4·5%, wie Fig. 2 und Tabelle 10 erkennen lassen. Die Dichte springt gleichzeitig von 3·64 auf 3·21, ändert sich also um etwa 13·4%, bezogen auf die *β*-Modifikation.

In dem Temperaturintervall von 430° bis 460° sind, wie aus dem oberen Teil der Fig. 2 ersichtlich, die Ausdehnungskoeffizienten beider Modifikationen abnorm gross.

Die Grösse der Umwandlungswärme lässt sich abschätzen, wenn man den Gang der Gitterenergien unterhalb und oberhalb der Um-

[1]) SHOJI, H., Z. Kristallogr. **77** (1931) 381.

wandlungstemperatur auf diese extrapoliert (siehe Fig. 2). Man erhält so 1·8 kcal/Mol für den Übergang $\alpha \rightleftarrows \beta$-Modifikation in leidlicher Übereinstimmung mit dem von Žemčužny und Rambach[1]) aus der Abkühlungsgeschwindigkeit zu 1·4 kcal/Mol geschätzten Werte.

b) Bei *CsBr* und *CsJ* tritt dagegen bis zu den Temperaturen von 580° bzw. 560°, den höchsten für unser Verfahren erreichbaren, keine Modifikationsänderung ein[2]). Der besonders beim *CsBr* (Fig. 2) zu erkennende Anstieg des linearen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb 540° könnte in Analogie zum Verhalten des *CsCl* als die Einleitung zu einer Umwandlung gedeutet werden. Es lässt sich jedoch durch (noch nicht veröffentlichte) Mischkristallaufnahmen wahrscheinlich machen, dass bis zum Schmelzpunkte das *CsCl*-Gitter erhalten bleibt.

c) Ebenso finden wir bei *TlCl* und *TlBr* keinerlei Anzeichen für einen Übergang in das *NaCl*-Gitter. Bei *TlJ* ist eine leichte Andeutung für einen Modifikationswechsel bei 390° vorhanden. Jedoch lässt sich das Diagramm nicht zwanglos kubisch indizieren. Die Verhältnisse liegen hier komplizierter, wie schon der Übergang in einen dritten rhombischen Gittertyp noch nicht ermittelter Struktur unterhalb 170° bis 180° vermuten lässt[3]); es ist hier eine gesonderte Untersuchung erforderlich und im Gange.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg haben wir für die Mittel zur Beschaffung der Apparaturen zu danken.

[1]) Žemčužny und Rambach, loc. cit., Anm. 1, S. 264. [2]) Die Umwandlung des *CsCl* wird von C. D. West (Z. Kristallogr. 88 (1934) 94) bestätigt; auch er beobachtete wie wir bei *CsBr* und *CsJ* keine spontane Modifikationsänderung.
[3]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2 (1931) 599.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität. Physikal.-chem. Abteilung.

Die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol.

Von

H. Mark und **R. Raff.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 35.)

Es wurde die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation von Monostyrol bei 60°, 70°, 80° und 98·2° in flüssiger Phase sowie die Polymerisation von Styrol in Toluol bei 98·2° bestimmt. Die Auswertung der Versuche erfolgte auf Grund von Formeln, die kürzlich in mehreren Arbeiten über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen entwickelt worden sind. Die Keimbildungsreaktion bei der thermischen Styrolpolymerisation hat eine Aktivierungswärme um 30000 cal, der Wachstumsreaktion ist eine kleine Aktivierungswärme — Grössenordnung 8000 cal — zuzuschreiben. Das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit zu Wachstumsgeschwindigkeit liegt bei $8 \cdot 10^{-6}$, das Verhältnis der sterischen Faktoren in der Grössenordnung $7{\cdot}5 \cdot 10^{11}$. Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit werden abgeschätzt.

1. Einleitung.

Während in den zahlreichen bekannten Arbeiten von Staudinger sowie in den Untersuchungen anderer Autoren die Polymerisation des Styrols hinsichtlich der hierbei entstehenden Produkte sehr eingehend studiert worden ist und man sich über die Grösse der hierbei entstehenden Kettenmoleküle aus Viscositätsmessungen sowie insbesondere aus den sorgfältigen Beobachtungen von Signer an der Svedbergschen Ultrazentrifuge bestimmte Vorstellungen machen kann, liegt über die Kinetik dieses Polymerisationsvorganges gegenwärtig noch nicht viel Material vor. Lediglich Staudinger und Suter[1]) berichten in einer Arbeit über einige Messungen der thermischen Polymerisationsgeschwindigkeit, wobei aber weder der Anfangsbereich der Kurve besonders untersucht noch auf einen weiten Temperaturbereich Wert gelegt wurde. In einer Arbeit von Lautenschläger und Engler[1]) findet man ebenfalls einige Angaben über die Kinetik dieser Polymerisationsreaktion, ohne dass aber aus diesen irgendwelche Folgerungen über die bei diesem Prozess sich abspielenden Einzelvorgänge gezogen worden wären.

[1]) Suter, Dissertation, Spamersche Buchdruckerei. Leipzig 1920. [2]) Lautenschläger und Engler, Dissertation. J. Lang, Buchdruckerei, Karlsruhe 1913.

Die beiden eben genannten in der Literatur vorzufindenden Angaben über die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols sind in der Tabelle 1 sowie in den beiden Kurven der Fig. 1 wiedergegeben, einmal damit sie im weiteren Verlauf mit in die Diskussion hineingezogen werden können und dann, um in dieser Arbeit das gesamte, über die Polymerisation des Styrols vorliegende experimentelle Material zusammengestellt zu haben.

Tabelle 1.

Autor	Temperatur in °C	Zeit in Stunden	Prozent Polymeres	$K \cdot 0{\cdot}4344$	
SUTER-STAUDINGER	130	1	21	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$	I
		3	45	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-5}$	
LAUTENSCHLÄGER-ENGLER	80	10	10	$(1{\cdot}27 \cdot 10^{-6})$	II
		15	18	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$	
		20	24	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-6}$	
		25	26	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$	

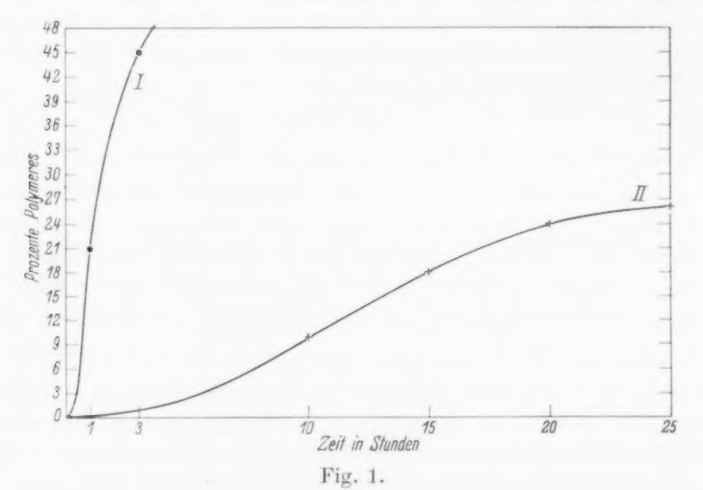


Fig. 1.

Da in der letzten Zeit der Mechanismus von Polymerisationsreaktionen einer eingehenden Analyse unterworfen worden ist und für die verschiedenen in Frage kommenden Möglichkeiten Reaktionsgleichungen entwickelt worden sind[1]), erschien es zweckmässig, durch

[1]) CHALMERS, W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912. Can. J. Res. **7** (1932) 113, 472. TAYLOR und STARKWEATHER, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4708. TAYLOR und VERNON, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2537. JEN und ALYEA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 575. DOSTAL, H. und MARK, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935)

Vermehrung und Verbesserung des experimentellen Materials einen tieferen Einblick in den Ablauf der Polymerisationsreaktionen im einzelnen zu erlangen und ein Versuchsmaterial zu schaffen, an Hand dessen eine experimentelle Prüfung der erwähnten theoretischen Anschauungen erfolgen kann.

Hierzu ist in erster Linie notwendig, den Polymerisationsvorgang innerhalb eines möglichst grossen Temperaturbereiches zu verfolgen, ferner die Polymerisation nicht nur in flüssiger Phase zu kennen, wo die Verhältnisse hinsichtlich der Zahl der Zusammenstösse, die ein reagierendes Molekül in der Sekunde erleidet, ungeklärt sind, sondern auch im Zustand der verdünnten Lösung und womöglich im Gaszustand. In der vorliegenden Abhandlung soll nun über eine Reihe von Messungen berichtet werden, die — von Herrn W. JORDE durchgeführt — zwar noch durchaus nicht alle aufzuwerfenden Fragen zu klären gestatten, die aber doch bereits einige wichtige Aussagen über den Mechanismus dieses speziellen Polymerisationsvorganges ermöglichen.

2. Durchführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Monostyrol verwendet, das uns von der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen, freundlichst überlassen worden war und in bekannter Weise mit Hydrochinon stabilisiert aufbewahrt wurde. Wir möchten nicht verfehlen, dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen, für die liebenswürdige Unterstützung unserer Versuche auch an dieser Stelle bestens zu danken.

a) Polymerisation in flüssiger Phase.

Das Ausgangsmaterial wurde zunächst dreimal im Vakuum fraktioniert und schliesslich derjenige Anteil, der bei einem Druck von 12·0 mm *Hg* zwischen 36·0° und 36·5° C überging, zu den weiteren Versuchen verwendet. Das farblose, leicht bewegliche Produkt wurde auf eine grössere Zahl trockener Versuchsröhren von etwa je 20 cm³ Inhalt verteilt, die vorher zur Entfernung alkalischer Verunreinigungen an der Oberfläche mit Wasserdampf behandelt worden waren. Diese Röhren wurden zugeschmolzen und zu einer bestimmten Zeit, die als Anfangspunkt des Versuches gelten kann, in einen Thermo-

299 bis 314. Trans. Faraday Soc. **1935**, im Druck. GEE, G. und RIDEAL, E., Trans. Faraday Soc. **31**, Nr. 171, Tl. 8 (1935). DOSTAL, H., Arbeiten in den Mh. Chem., im Druck.

staten gebracht, dessen Temperatur auf $\pm 1°$ konstant gehalten werden konnte. Nach bestimmten Zeiten wurde je eine der Versuchsröhren entnommen, abgekühlt, geöffnet, der Inhalt in einen gewogenen Destillationskolben gebracht, gewogen, dann eine bekannte Menge von Hydrochinon hinzugefügt und nun das zurückgebliebene Monomere im Vakuum abdestilliert. Durch abermalige Wägung des Kolbens konnte man unter Berücksichtigung der hinzugefügten Hydrochinonmenge feststellen, wieviel von dem ursprünglich vorhandenen Monostyrol in einen nicht flüchtigen polymerisierten Zustand übergegangen war. Es liess sich also auf diesem Weg die Gesamtmenge des zu verschiedenen Zeiten gebildeten Polymerisationsproduktes bestimmen.

b) Polymerisation in Lösung.

Um über die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekülen des Monomeren besser informiert zu sein, wurden auch Versuche in Lösung angestellt, und zwar wurde das Styrol in der vierfachen Menge von Toluol gelöst. Das Arbeiten in Lösung schafft auch insoferne übersichtlichere Verhältnisse, als hier mit steigendem Polymerisationsgrad nur eine mässige Zunahme der Viscosität eintritt, während in der konzentrierten flüssigen Phase bei höherem Polymerisationsgrad bereits so viscose Lösungen entstehen, dass der Einfluss der Zähigkeit des Mediums auf die Beweglichkeit der einzelnen Moleküle sicherlich bereits ein beträchtlicher ist. Um die in den früher zitierten Arbeiten entwickelten Formeln anwenden zu können, schien es daher notwendig, die übersichtlicheren Verhältnisse in der Lösung aufzusuchen, wobei zu betonen ist, dass auch hier noch durchaus nicht alle wünschenswerten Bedingungen — niedrige Konzentration, Variation des Lösungsmittels usw. — in jeder Richtung aufgesucht worden sind.

Die bisher untersuchten Lösungen von Monostyrol in Toluol enthielten 1 Mol Styrol auf 4 Mol Toluol, sind also immerhin noch als konzentriert zu bezeichnen. Die Verfolgung des Polymerisationsprozesses lässt sich auch hier in der gleichen Weise wie oben beschrieben durch Destillation und Wägung des Rückstandes erreichen. Neben der Destillationsmethode wurde übrigens noch eine zweite, für die kontinuierliche Beobachtung geeignetere Methode angewendet, die auf der Änderung des Brechungsindex während der Polymerisation beruht. Bei der Bildung der Makromoleküle verschwinden nämlich die aliphatischen Doppelbindungen des Styrols entsprechend der Zahl der neu geknüpften Kohlenstoffbindungen, und es tritt eine allmähliche

Abnahme der Molarrefraktion ein, aus deren Grösse auf das Verschwinden des Monomeren und auf die Bildung des Polymeren geschlossen werden kann. Herr Dr. LEO GRÜN, dem wir für diese Hilfe bestens danken, hat die Brauchbarkeit dieser Methode in einer Reihe von Kontrollversuchen geprüft und eine Eichkurve ausgearbeitet, die es gestattete, aus dem Brechungsindex einer Mischung das Verhältnis von Monostyrol zu Polystyrol zu bestimmen. Die Fig. 2 zeigt eine solche Eichkurve, mit deren Hilfe man in bequemerer Weise als durch direkte Wägung den Fortschritt der Polymerisation verfolgen kann. Im übrigen sei erwähnt, dass in einigen Fällen beide Methoden

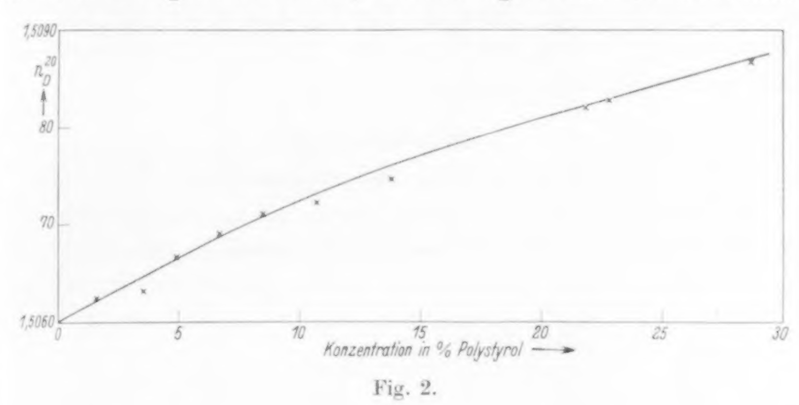


Fig. 2.

gleichzeitig verwendet wurden und innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Resultate ergaben. Da bei den gewählten Versuchstemperaturen die entstehenden Ketten ziemlich lang sind — nach STAUDINGER etwa 500 Moleküle Styrol enthalten —, tritt der durch die an einem Ende verbleibende Doppelbindung bedingte Fehler der refraktometrischen Messmethode für die hier beanspruchte Genauigkeit in den Hintergrund.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass man reproduzierbare Werte bei der Messung von Polymerisationsgeschwindigkeiten nur bei sehr sauberem Arbeiten erhält. Die Tatsache, dass die Polymerisationsreaktionen aus einer langsam verlaufenden gegen Temperatur und positive Katalysatoren sehr empfindlichen Keimbildungsreaktion und aus einer daran anschliessenden schnellen und gegen negative Katalysatoren empfindlichen Wachstumsreaktion bestehen, hat zur Folge, dass jede geringe Beeinflussung der Keimbildung sich durch das anschliessende Wachstum in stark vergrössertem Masse im Resul-

tate bemerkbar macht. Ferner ist, wie erwähnt, sowohl die Keimbildung als auch das Wachstum katalytisch empfindlich und speziell die letztere Reaktion von negativen Katalysatoren durch Abbrechen der Reaktionsketten sehr beeinflussbar, so dass jede Verunreinigung von positivem oder negativem katalytischen Einfluss sowie ein Schwanken in der Temperatur sich ausserordentlich stark auf das Endergebnis auswirken muss. Auch bei unseren vorliegenden Arbeiten konnte längere Zeit eine verlässliche und befriedigende Reproduzierbarkeit der Polymerisationskurven nicht erreicht werden, schliesslich liessen sich aber doch so saubere Versuchsbedingungen ausarbeiten, dass für die nunmehr mitzuteilenden Ergebnisse eine Reproduzierbarkeit erreicht wurde, die zumindest für die im Anschluss hieran gezogenen Folgerungen genügt.

3. Messergebnisse.

a) Polymerisation ohne Lösungsmittel.

Es wurden in der eben geschilderten Weise Versuche bei 60°, 70°, 80° und 98·2° C durchgeführt, wobei jedesmal mehrere Einzelkurven aufgenommen worden sind, um die Reproduzierbarkeit der

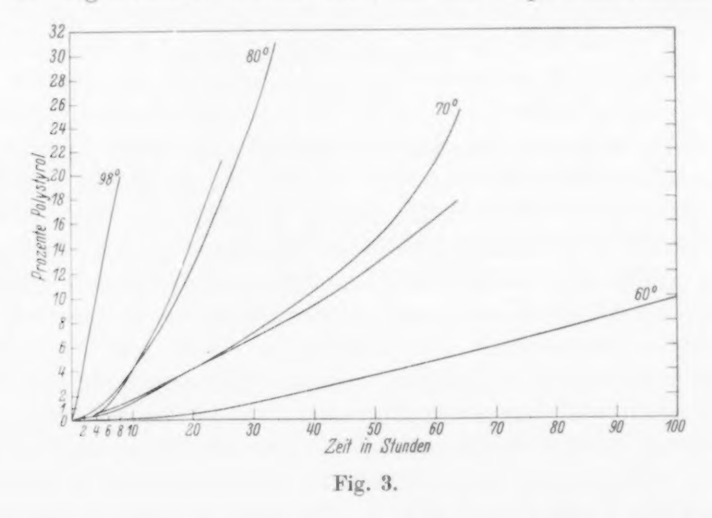


Fig. 3.

Methodik zu prüfen, die sich als hinreichend erwies. Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 mitgeteilt, während die Fig. 3 die bei den vier genannten Temperaturen erhaltenen Kurven in ein Koordinatensystem zusammengezeichnet wiedergibt.

In den nachstehenden Tabellen sind unter T die Zeiten in Stunden angegeben, unter % die Menge des vorhandenen Polymeren:

Tabelle 2. Versuch bei 60°.

T	%
16	0·08
24	1·37
32	1·38
40	3·38
48	3·70
54	4·08
60	5·02
65	6·23
70	5·98
75	5·85
80	8·30
85	8·51
90	8·82
95	9·50
100	9·19

Tabelle 3. Versuche bei 70°.

T	%	T	%
9	1·09	8	0·58
12	2·55	12	2·75
16	4·00	16	5·02
20	4·07	20	6·49
24	4·83	24	4·49
28	6·79	28	5·69
32	8·96	32	10·3
36	11·22	36	8·26
40	9·23	40	9·90
44	11·52	44	9·27
48	12·49	48	13·4
52	15·24	52	12·7
56	17·90	58	17·2
60	20·97	60	14·7
64	25·18	64	17·7

Tabelle 4. Versuche bei 80°.

T	%	T	%
3	0·02	4	0·93
4·5	0·09	6	3·47
6	1·85	9	6·40
7·5	2·04	10	4·25
9	4·00	12	5·14
10·5	4·97	14	8·05
12	5·42	16	11·69
13·5	7·48	18	14·98
15	8·58	20	11·21
16·5	11·79	22	12·84
18	11·15	24	16·37
19·5	14·03	27	20·31
21	17·53	30	24·47
22·5	18·96	33	30·5
24	20·18	36	31·7

Tabelle 5. Versuch bei 98·2°.

T	%	T	%
1	2·0	5	13·6
1·5	3·2	5·5	14·5
2	4·8	6	15·1
2·5	6·7	6·5	16·2
3	7·7	7	18·2
3·5	9·0	7·5	18·5
4	11·3	8	19·1
4·5	11·2		

Für die Temperaturen 70° und 80° ist je eine Kontrollkurve mit aufgenommen; man sieht, dass die Reproduzierbarkeit zwar nicht vollständig, aber doch erträglich ist. In allen Fällen kann man zunächst eine Induktionsperiode feststellen, die insbesondere bei den tiefen Temperaturen deutlich in Erscheinung tritt. Es ist wünschenswert — und die diesbezüglichen Versuche sind im Gange — diese Induktionsperiode möglichst genau festzulegen, da sie für die Interpretation des ganzen Vorganges von ähnlicher Bedeutung ist, wie die Induktionsperiode der Explosionsreaktionen oder der photochemischen Kettenreaktionen. Im weiteren Verlauf zeigen alle Kurven einen zunächst linearen, später etwas rascheren Anstieg, um endlich, wenn die Polymerisation bereits den Grossteil der zur Verfügung stehenden monomeren Substanz erfasst hat, einem Sättigungszustand zuzu-

streben. Die in der Figur aufgenommenen Versuche wurden abgebrochen, ehe dies letztere der Fall ist, da nach der Destillationsmethode mit zunehmender Polymerisation die Angaben immer ungenauer werden und die starke Zunahme der Viscosität ein Auswerten der Kurven in diesem Stadium nicht ohne weiteres zulässt.

b) Versuche in Lösung.

Es wurde zunächst in einer Lösung, welche 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol enthielt, bei 98·2° die Polymerisationsgeschwindigkeit refraktometrisch sowie nach der Destillationsmethode verfolgt. Hierbei ergeben sich die in der Tabelle 6 enthaltenen Zahlen, deren graphische Darstellung die Fig. 4 enthält.

Tabelle 6. Versuch bei 98·2°.

T	%
2	1·60
3	3·54
4	4·93
5	6·73
6	8·47
8	10·71
12	13·81
24	21·85
29	22·80
48	29·40

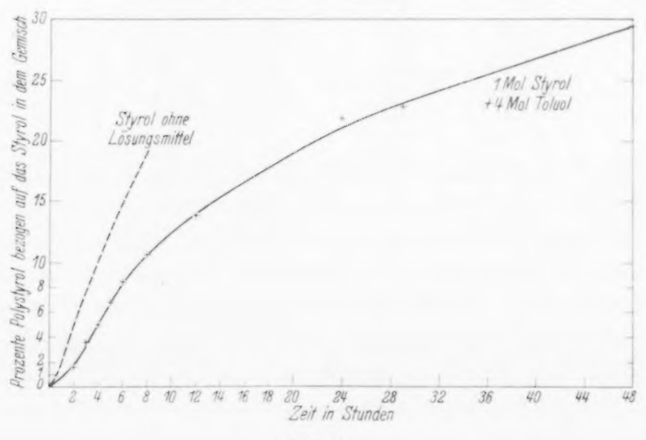


Fig. 4.

Auch hier kann man wieder eine deutliche Induktionsperiode, einen anschliessenden linearen Anstieg und ein allmähliches Übergehen in einen Sättigungswert recht deutlich beobachten. Die Repro-

duzierbarkeit der Versuche in Lösung ist besser als die bei der Polymerisation in flüssiger Phase. Hier lässt sich auch die Polymerisation weiter verfolgen, da einerseits die Viscosität nicht so erheblich ansteigt wie im konzentrierten System und andererseits die refraktometrische Methode bis zur Beendigung des Polymerisationsprozesses ihre Empfindlichkeit beibehält.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Um aus den mitgeteilten Messungen einen Einblick in den Mechanismus der thermischen Polymerisation des Styrols zu erhalten, greifen wir auf die in einer vorhergehenden Arbeit gemachten Annahmen und auf die dort entwickelten Formeln zurück[1]. Es liegt nahe, hier eine bimolekulare thermische Bildung von zweifach ungesättigten Keimen anzunehmen, an welche sich dann ebenfalls bimolekular das Kettenwachstum anschliesst. Unter diesen Voraussetzungen wird, wie früher gezeigt, der Reaktionsverlauf summarisch durch Gleichung (1) und (2) wiedergegeben:

$$S = 2aZ + \frac{a}{2}Z^2 \quad (1) \qquad M = 1 - S = 1 - 2aZ - \frac{a}{2}Z^2 \quad (2)$$

wobei den einzelnen Grössen die folgenden Bedeutungen zukommen:

S = die jeweils vorhandene Menge des Polymeren,
M = die jeweils vorhandene Menge des Monomeren,
Z = Eigenzeit, neuer Zeitmassstab, dessen Einheit nach Massgabe des Fortschrittes der Reaktion immer mehr gedehnt wird ($Z = \int_0^t M\,dt$),
a = Verhältnis der Reaktionskonstanten im Keimbildungsprozess und Wachstum.

Massgebend für die zu den verschiedenen Zeiten gebildete Gesamtmenge des Polymeren ist die Zahl der insgesamt während des Vorganges aufgetretenen Verknüpfungen zwischen Molekülen, gleichgültig, ob sich eine solche Verknüpfung in sehr langsamer Weise bei der Keimbildung oder in viel rascherer Weise beim Wachstum vollzogen hat. Man kann daher aus der bisher mitgeteilten Messung der gesamten von der Polymerisation erfassten Menge allein nichts über die Absolutwerte von Keimbildungs- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit aussagen.

[1]) Dostal, H. und Mark, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299 bis 314.

Wollte man die Frage hiernach beantworten, so müsste man die genaue Verteilung der entstehenden Hauptvalenzketten über die verschiedenen Kettenlängen kennen und nicht nur die gesamte, zu einer bestimmten Zeit polymerisierte Menge. Eine solche Verteilungskurve ist in der Tat für ein bestimmtes Polystyrol von R. SIGNER[1]) mit Hilfe der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge aufgenommen worden und hat die in der Tabelle 7 enthaltenen Werte sowie die in der Fig. 5 wiedergegebene Verteilungskurve geliefert.

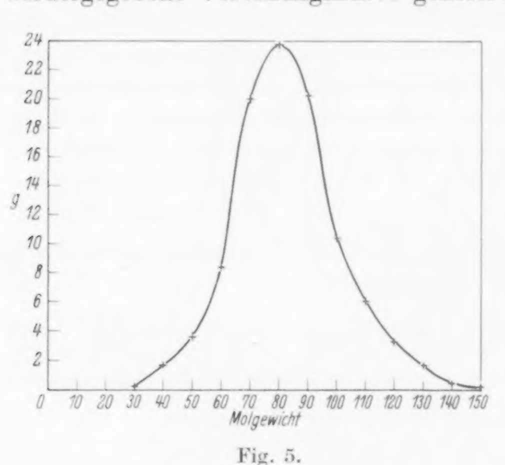


Fig. 5.

Tabelle 7. Zusammensetzung des Polystyrols vom Molgewicht 80000.

100 g enthalten:

g	vom Molgewicht
0·2	25—35000
1·7	35—45000
3·6	45—55000
8·4	55—65000
20·0	65—75000
23·8	75—85000
20·2	85—95000
10·4	95—105000
6·0	105—115000
3·3	115—125000
1·7	125—135000
0·5	135—145000
0·2	145—155000

Da sich aber diese Angaben auf ein in flüssiger Phase polymerisiertes Produkt beziehen, während unsere beste, gegenwärtig vorliegende Polymerisationskurve bei 98·2° und in Toluol aufgenommen wurde, weil ferner für Fig. 5 keine genauen Temperaturen mitgeteilt sind, halten wir es für richtig, an Stelle der für diesen Fall nicht zur Verfügung stehenden Verteilungskurve den Mittelwert der entstandenen Kettenlängen einzusetzen. Es ist leicht einzusehen, dass durch die Hinzunahme eines solchen Mittelwertes die Verhältnisse gerade in der gewünschten Weise präzisiert werden, denn wenn die mittlere Grösse der entstehenden Makromoleküle bekannt ist, dann ist auch ihre Zahl bekannt und dann weiss man, in welcher Weise sich die Gesamtheit der beobachteten Verknüpfungsvorgänge auf Keimbildung und Wachstum aufteilt.

Nun sind bekanntlich in den Arbeiten von STAUDINGER und seinen Mitarbeitern eine grosse Zahl von Angaben über die Viscosität

[1]) SIGNER, R., Helv. chim. Acta **17** (1934) 726.

der bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen polymerisierten Styrole zu finden, und man kann unter Hinzunahme der STAUDINGERschen Gleichung aus Viscositätsmessungen das mittlere Molekulargewicht des gebildeten Produktes entnehmen. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung bei den verschiedenen Substanzen und in den verschiedenen Gebieten der Molekülgrösse ist zwar noch nicht vollständig geklärt, und es bestehen insbesondere hinsichtlich der Genauigkeit der hierbei zu erlangenden Angaben noch Differenzen in der Auffassung der verschiedenen Forscher[1]). Man wird aber — besonders wenn man eine kürzlich von SIGNER veröffentlichte Gegenüberstellung der viscosimetrischen und der ultrazentrifugalen Molekulargewichte mit hinzunimmt[2]) — durch Anwendung der STAUDINGERschen Gleichung auf die bei den Polymerisationskurven erhaltenen Produkte zumindest der Grössenordnung nach einen Richtwert für die mittlere Kettenlänge erhalten können. Er liegt für das bei 98·2° in Toluol polymerisierte Produkt um 500.

Durch Hinzunahme dieser Angabe ist es nun möglich, das Verhältnis von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der Grössenordnung nach zu berechnen, sowie aus der Polymerisationskurve der Fig. 4 die Einzelwerte von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit annähernd zu bestimmen.

In der oben zitierten Arbeit von DOSTAL und MARK wird dargelegt, dass der in der Schlussverteilung am stärksten vertretene Polymerisationsgrad bei bimolekularer Keimbildung angenähert dargestellt wird durch $1{\cdot}4\sqrt{\frac{a_{II}}{a_I}} = 1{\cdot}4\sqrt{\frac{1}{a}}$; aus $\frac{10^3}{2} = 1{\cdot}4\sqrt{\frac{1}{a}}$ berechnet sich: $a = 8\cdot10^{-6}$.

Es soll nun versucht werden, a_I und a_{II} einzeln zu berechnen. Zu diesem Zwecke greifen wir auf Gleichung (1) zurück, die sich für kleine Zeiten vereinfacht zu: $S = \frac{a}{2}Z^2 = \frac{a}{2}t^2 = \frac{a}{2}\frac{\tau^2}{\alpha^2}$; $t = \frac{\tau}{\alpha}$, wobei α der noch zu bestimmende Proportionalitätsfaktor und τ die Zeit in Stunden darstellt, nach welcher S% Polymeres gebildet sind.

Bedeutet g die Grundmolarität, so ergibt sich $a_I = \frac{a}{\alpha\cdot g}$ und $a_{II} = \frac{1}{\alpha\cdot g}$, da in der Arbeit von DOSTAL und MARK das Zeitmass derart gewählt wurde, dass, wenn man die Ausgangskonzentration,

[1]) Arbeiten von DANEŠ, GUTH und MARK, STAUDINGER, ULMANN usw.
[2]) SIGNER, R., Kolloid-Z. **70** (1935) 24 bis 26.

d. h. die Grundmolarität zur Konzentrationseinheit machte, die Reaktionskonstante a_{II} gleich Eins wurde.

Das g im Nenner steht deswegen in der ersten Potenz, weil sich a_{II} auf eine bimolekulare Reaktion bezieht, deren Gleichung vom Typus

$$\frac{d\chi_1}{dt} = a\,\chi_2\chi_3 + \cdots$$

ist, worin die χ_i Konzentrationen bedeuten.

Tabelle 8 enthält die aus den einzelnen Punkten der Fig. 4 berechneten Werte von a_I und a_{II}.

Tabelle 8.

t	$2S \cdot 10^2$	$a_I \cdot 10^4$	a_{II}
2	3·2	1·4	17·1
3	7·1	1·4	17·0
4	9·9	1·2	15·0
5	13·5	1·1	14·0
6	16·9	1·1	13·1
8	21·4	0·9	11·1
12	27·6	0·8	10·0
24	43·7	0·4	5·3
29	45·6	0·4	4·5
48	58·8	0·2	3·1

Lässt man die bei der Ableitung der Beziehung [(1) und (2)] zugrunde gelegten Voraussetzungen gelten, dann müssten a_I und a_{II} entlang der ganzen Kurve — also unabhängig von der Zeit — konstant bleiben. Die Tabelle 8, in der diese Werte für verschiedene Zeiten berechnet sind, zeigt aber, dass dies zwar am Anfang der Kurve angenähert der Fall ist, dass aber im Verlauf der Reaktion offenbar durch das Hinzutreten von Komplikationen, die Reaktionskonstanten nicht mehr in so einfacher Beziehung zu den beobachtbaren Daten stehen. Als gültige Werte a_I und a_{II} sind die ungefähr konstanten aus der Anfangsperiode anzusehen, da die eben genannten Komplikationen (z. B. Folgereaktionen) in grösserem Ausmasse erst bei fortschreitender Reaktion zu erwarten sind.

Überblickt man die bei der Ableitung der Beziehung (1), (2) gemachten Annahmen, so kann man leicht sehen, dass sich verschiedene Gründe für dieses Verhalten angeben lassen. Zunächst ist ja vorausgesetzt worden, dass die Keime sowie die wachsenden Ketten untereinander nicht reagieren können, sondern immer nur Anlagerung von monomeren Molekeln an die Kettenenden eintritt. Dies wird in Wirklichkeit nicht der Fall sein, sondern es werden auch

Reaktionen zwischen kürzeren oder längeren im Wachstum befindlichen Ketten vorkommen können. Je mehr wachsende Ketten da sind, um so stärker wird sich dieser Effekt geltend machen, und man wird mit zunehmender Reaktionsdauer ein Anwachsen der Wachstumsgeschwindigkeit feststellen, wenn man mit der Gleichung (1), (2) rechnet, in der dieser Effekt noch nicht mitberücksichtigt ist. Dass a_{II} während des ganzen Prozesses konstant bleibt, ist nach den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Erfahrungen der Reaktionskinetik durchaus nicht ohne weiteres anzunehmen, da zahlreiche Untersuchungen über die Geschwindigkeit von Assoziationsreaktionen im Gaszustand nämlich gezeigt haben, dass mit steigender Molekülgrösse der sterische Faktor stark abnehmen und eine Verlangsamung der Reaktion bewirken sollte. Theoretische Überlegungen, die im Anschluss an die Theorie des Übergangszustandes von EYRING[1]), POLANYI und EVANS[2]) und endlich unlängst unter Benutzung quantenmechanischer Gesichtspunkte von HELMANN und SYRKIN[3]) angestellt wurden, lassen es ebenfalls wahrscheinlich erscheinen, dass bei der Assoziation grösserer Komplexe sehr kleine sterische Faktoren auftreten, welche die Geschwindigkeit des Zusammenschlusses solcher Gebilde stark verlangsamen.

Inwieweit in der Lösung durch den Einfluss des Lösungsmittels die Verhältnisse umgestaltet werden, ist noch nicht ganz geklärt. Jedenfalls findet man bei der Durchsicht des vorliegenden Materials, dass Gleichgewichte in Lösung stets zugunsten des assoziierten Zustandes verschoben sind, auch wenn die Wärmetönung durch das Lösungsmittel sicher nicht beeinflusst wird. Im Falle des Dissoziationsgleichgewichtes des Hexaphenyläthans hat E. HÜCKEL[4]) einen sehr interessanten Einfluss des Phasenvolumens auf die Lage des Gleichgewichtes diskutiert, der zur Erklärung einer allmählichen Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit herangezogen werden könnte. Wir möchten aber all diese Verhältnisse hier nur andeuten, ohne auf sie näher einzugehen, und die ausführliche Diskussion der nächsten Mitteilung überlassen, in der bei mehreren Temperaturen und auch in verdünnteren Lösungen dieser Effekt untersucht worden ist.

[1]) EYRING, J. chem. Physics **3**, Nr. 2, S. 107. [2]) EVANS und POLANYI, Trans. Faraday Soc. **31**, Tl. 6, June 1935, S. 875. [3]) HELMANN und SYRKIN, Acta physicochimica (russ.) **2**, Nr. 4 (1935) 433. [4]) HÜCKEL, E., Z. Physik **83** (1933) 633.

Hier wollen wir nur noch zeigen, welche Schlüsse man aus demjenigen Bereich der Polymerisationskurve ziehen kann, in welchem a_I und a_{II} noch einigermassen als Konstante angesehen werden dürfen, um schliesslich etwas über das Verhältnis der sterischen Faktoren von Keimbildung und Wachstum aussagen zu können. Definitionsgemäss bedeutet a das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit zu Wachstumsgeschwindigkeit und besitzt im vorliegenden Fall den Wert $8 \cdot 10^{-6}$. Jede der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten wird man entsprechend dem bimolekularen Charakter beider ineinanderspielender Prozesse zu

$$k = \sigma \cdot Z \cdot e^{-\varepsilon/RT}$$

ansetzen dürfen. Hierin bedeuten in gewohnter Weise σ die für die beiden Reaktionen in Frage kommenden sterischen Faktoren, Z die Zahl der Zusammenstösse eines Teilchens mit anderen reaktionsberechtigten Teilchen in der Sekunde und ε die Aktivierungswärme der ins Auge gefassten bimolekularen Reaktion. Bezeichnen wir alle auf den Keimbildungsprozess bezüglichen Grössen mit dem Index k, alle auf den Wachstumsprozess bezüglichen mit dem Index w, so erhalten wir

$$a = 8 \cdot 10^{-6} = \frac{\sigma_k \cdot Z_k \cdot e^{-\varepsilon_k/RT}}{\sigma_w \cdot Z_w \cdot e^{-\varepsilon_w/RT}} = \frac{\sigma_k \cdot Z_k}{\sigma_w \cdot Z_w} \cdot e^{-(\varepsilon_k - \varepsilon_w)/RT}. \quad (3)$$

Hieraus ergibt sich zunächst, dass man aus der Temperaturabhängigkeit von σ wegen der geringen und gleichartigen Abhängigkeit, welche Z_k und Z_w von der Temperatur zeigen, die Differenz der Aktivierungswärmen der Keimbildungs- und Wachstumsreaktion bestimmen kann. Nun liegt zwar eine exakte, in verdünnter Lösung ausgeführte Messung von $\frac{d\sigma}{dT}$ nicht vor, aber wir wollen in dieser ersten Mitteilung, in welcher es uns hauptsächlich auf die Gewinnung der Grössenordnungen und auf die Skizzierung des allgemeinen Vorgehens beim Aufklären solcher Reaktionen ankommt, die Temperaturabhängigkeit von σ aus den Tabellen 2, 3, 4 und 5 bzw. aus der Fig. 3 entnehmen, wo hierfür der Temperaturbereich zwischen 60° und 100° zur Verfügung steht. Berechnet man — wiederum nur die Anfangsteile der Kurven benutzend — aus einem Diagramm $\frac{\log a}{1/T}$ die Differenz von $\varepsilon_k - \varepsilon_w$, so erhält man Werte, die zwischen 20000 und 40000 cal/Mol liegen.

Diese Werte entsprechen durchaus den Erwartungen, denn nach allem, was man über die Aktivierungswärmen bimolekularer Asso-

ziationsreaktionen weiss, würde man für die Keimbildung aus zwei gesättigten Monostyrolmolekeln Werte in der Gegend von 30000 cal/Mol erwarten, während für das Wachstum, bei dem ein Zusammenstoss zwischen einem gesättigten Monostyrol und einem radikalartigen Kettenende für die Reaktion hinreicht, Werte zwischen 5 und 15000 cal/Mol anzusetzen wären. In der Tat liegen die experimentell gefundenen Zahlen in dem gleichen Bereich wie die Differenz aus den theoretisch als wahrscheinlich hinzustellenden Grössen. Für den Wert der e-Potenz in Gleichung (3) erhalten wir demnach Angaben von der Ordnung 10^{-13}.

Da man nun für die Z-Werte ebenfalls aus den bekannten molekularen Daten des Styrols eine angenäherte Abschätzung zu machen imstande ist, ergibt sich mithin aus Gleichung (3) die Möglichkeit, das Verhältnis der sterischen Faktoren der Keimbildung und Wachstumsreaktion wenigstens grössenordnungsmässig abzuschätzen und später beim Vorliegen genauerer experimenteller Angaben auch mit besserer Annäherung zu berechnen. Gerade dies erscheint aber im Hinblick darauf, was früher über die Bedeutung der sterischen Faktoren gesagt wurde, nicht uninteressant zu sein.

Zur Abschätzung der Z-Werte benutzen wir die bekannte Gleichung für die (auf Einheitskonzentration reduzierte) Stosszahl zwischen 2 Molekülen

$$Z = 2\sqrt{2\pi}\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{kT\,(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}},$$

die sich für das Verhältnis von Z_k zu Z_w in der folgenden Weise vereinfacht, wenn man d_k neben d_w vernachlässigt:

$$\frac{Z_k}{Z_w} = \left(\frac{d_k}{d_w}\right)^2 \cdot \frac{4 \cdot m_k^{-1/2}\sqrt{2}}{\sqrt{\dfrac{m_k + m_w}{m_k \cdot m_w}}}.$$

Hierin bedeuten d_k und m_k den Durchmesser und das Gewicht des monomeren Produktes, während d_w und m_w den mittleren Durchmesser und das mittlere Gewicht des während der Polymerisation auftretenden Moleküls angeben.

Wir können nun bei gegebenem Polymerisationsgrad sowohl d' als auch m' wenigstens der Grössenordnung nach abschätzen. An und für sich sind diese beiden Grössen bei jedem einzelnen Prozess andere und nehmen immer grössere Werte an, je länger die Kette wird, welche den einen Stosspartner bildet, man wird aber wohl auch hier berechtigt sein, an Stelle der verschiedenen, während der

Polymerisation in Wirklichkeit auftretenden Werte von d und m Mittelwerte einzusetzen, indem man so rechnet, als ob jedesmal beim Kettenwachstum ein Zusammenstoss zwischen dem Monostyrol und einem Molekül von der Kettenlänge $\frac{n}{2}$ erfolgt wäre. Dann wäre für m_w zu setzen $m_{St} \cdot \frac{n}{2}$, und die mittlere Masse, welche für die Zahl der Zusammenstösse beim Wachstum massgebend ist, erhält den Wert

$$\frac{m_{St} \cdot m_{St} \cdot n/2}{m_{St} + m_{St} \cdot n/2} = m_{St} \frac{n/2}{(n+2)/2} = m_{St} \frac{n}{n+2}.$$

Da n im Falle des vorliegenden Versuches von der Grösse um 500 ist, kann man den Summanden 2 neben n vernachlässigen und erhält einfach m_{St}. Physikalisch bedeutet dies, dass es für die Zahl der Zusammenstösse wegen der Grösse der entstehenden Moleküle fast nur auf die Beweglichkeit des einen Stosspartners ankommt, nämlich des monomeren Styrols, während das andere — das Molekül von der Kettenlänge $\frac{n}{2}$ — praktisch als unbeweglich angenommen werden kann.

Nicht so einfach ist die Abschätzung des wirksamen Stossquerschnittes d_w. Hier muss man bedenken, dass man es stets mit langen fadenförmigen Molekeln zu tun hat, die nach allem, was man weiss, weder eine völlig gestreckte noch eine völlig zusammengeknäuelte Form haben, sondern die Form eines gebogenen Fadens, in dessen Biegungen keine zu ähnlichen Krümmungsradien vorkommen. Wäre die Hauptvalenzkette völlig gestreckt, so hätte man zu setzen $d_w = \frac{n}{2} d_{St}$, wegen des statistischen Charakters der Form und wegen der hierdurch bewirkten Verkrümmungen empfiehlt es sich aber, mit

$$d_w = \sqrt{\frac{n}{2}} \cdot d_{St}, \qquad d_k = d_{St}$$

zu rechnen, was natürlich nur als annäherungsweise gültiger Ausdruck angesehen werden kann, der aber wohl für die von uns geplante Abschätzung genügen dürfte.

Setzt man alle die erhaltenen Ausdrücke in die Beziehung (3) ein, so ergibt sich

$$a = \frac{\sigma_k}{\sigma_w} \cdot \frac{8\sqrt{2}}{n} \cdot e^{-\Delta\varepsilon/RT}$$

oder, wenn man mit völlig gestreckten, starren Fadenmolekülen rechnet,

$$a = \frac{\sigma_k}{\sigma_w} \cdot \frac{16\sqrt{2}}{n^2} \cdot e^{-\Delta\varepsilon/RT}.$$

Daraus erhält man für σ_k/σ_w unter Annahme völlig gestreckter Hauptvalenzketten den Wert $3 \cdot 5 \cdot 10^9$, unter Annahme verkürzter Ketten hingegen $7 \cdot 5 \cdot 10^{11}$.

Hieraus ersieht man, dass mit zunehmender Grösse der reagierenden Moleküle der sterische Faktor tatsächlich ausserordentlich stark abnimmt.

Im übrigen muss nochmals betont werden, dass es sich in dieser Arbeit nur um eine Abschätzung der angegebenen Werte handelt und dass zunächst andere Gründe, welche die Wachstumsgeschwindigkeit herabsetzen können, nicht mitberücksichtigt sind. Es war die Absicht, zunächst an dem vorliegenden Material eine Analyse des Polymerisationsvorganges zu skizzieren, um später — nach Verbesserung der experimentellen Grundlagen — auch an eine Verfeinerung der theoretischen Auswertung zu gehen.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium.

Von

Wolfram Schütz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 11. 35.)

Die Arbeit behandelt die kristallchemische Verwandtschaft von Silicium und Germanium an Paaren entsprechender kristalliner Verbindungen und Gläser. Die Pulveraufnahmen der drei Paare:

$$\begin{array}{ccc} Zn_2SiO_4 & Be_2SiO_4 & Cs_2SiF_6 \\ Zn_2GeO_4 & Be_2GeO_4 & Cs_2GeF_6 \end{array}$$

lassen die Isomorphie als höchst wahrscheinlich erscheinen.

Messdaten.

	a_{hex}	c_{hex}	a_{rhomb}	α	Dichte
Zn_2SiO_4 (nat.) .	13·94 ± 0·01 Å	9·34 ± 0·01 Å	8·63 ± 0·01 Å	107° 45′ ± 6′	4·226
Zn_2SiO_4 (synth.)	13·92 ± 0·01 „	9·33 ± 0·01 „	8·62 ± 0·01 „	107° 44′ ± 6′	4·241
Zn_2GeO_4	14·19 ± 0·01 „	9·46 ± 0·01 „	8·78 ± 0·01 „	107° 50′ ± 6′	4·823
Be_2SiO_4 (nat.). .	12·43 ± 0·01 „	8·24 ± 0·01 „	7·68 ± 0·01 „	108° 0′ ± 6′	2·983
Be_2SiO_4 (synth.)	12·42 ± 0·01 „	8·23 ± 0·01 „	7·68 ± 0·01 „	107° 59′ ± 6′	2·985
Be_2GeO_4	12·77 ± 0·01 „	8·41 ± 0·01 „	7·89 ± 0·01 „	108° 6′ ± 6′	3·868

	a	Dichte ber.	n_D (589)	Mol-refr.	Parameter u =
Cs_2SiF_6	8·89 ± 0·01 Å	3·841	1·391 ± 0·003	24·99	0·21 = 1·86 Å
Cs_2GeF_6	8·99 ± 0·01 „	4·107	1·430 ± 0·002	28·46	0·20 = 1·80 „

Ferner wurde besonders der Schwerstflintglastyp S **231** untersucht. Es ergab sich, dass man das SiO_2 nicht nur in gleichen Molekularmengen ersetzen kann sondern in gleichen Gewichtsmengen. Es konnte daher ein Glas erschmolzen werden (81·15% PbO + 18·85% GeO_2 ungefähr gleich 2 $PbO + GeO_2$) mit einem $n_D = 2·100$, einem $n_F - n_C = 0·073$ und einer Dichte von 6·92. Ausserdem wurden Durchlässigkeitsbestimmungen an dem Glastyp ausgeführt.

Auf die kristallchemische Verwandtschaft von Silicaten und Germanaten wies V. M. GOLDSCHMIDT[1]) in mehreren Arbeiten hin. Es galt nun die von V. M. GOLDSCHMIDT begonnenen Arbeiten über die Kristallchemie des Germaniums fortzusetzen. Es wurden deshalb folgende Paare von kristallinen Verbindungen untersucht:

$$Zn_2SiO_4 \qquad Be_2SiO_4 \qquad Cs_2SiF_6$$
$$Zn_2GeO_4 \qquad Be_2GeO_4 \qquad Cs_2GeF_6$$

Ferner wurden auch Paare entsprechender Flint- und Schwerstflintgläser untersucht, nachdem glasbildende Eigenschaften des GeO_2 auch schon von L. M. DENNIS und A. W. LAUBENGAYER[2]) festgestellt waren.

Herstellung und Untersuchung der kristallinen Verbindungen.

Als Ausgangsmaterialien für die kristallinen Verbindungen dienten analysenreine Präparate. An GeO_2 stand für die Orthogermanate ein Präparat der Firma Siemens & Halske zur Verfügung, welches von Herrn Dr. PETERS im hiesigen Institut spektralanalytisch auf seine Reinheit geprüft war. An Verunreinigungen enthielt es nicht mehr als 0·3% (und zwar *Zn, Cu, Pb, Ag, Al, Mg, Fe, Si*). Einen gleichen Reinheitsgrad hatte das Germaniumdioxyd der Otavi-Minen und Eisenbahngesellschaft, das zur Herstellung der Hexafluoride und der Gläser verwandt wurde. Auch diese Prüfung war spektralanalytisch von Herrn Dr. WITTE im hiesigen Institut durchgeführt. Kieselsäure stand als ein sehr reines Präparat zur Verfügung, das im hiesigen Anorganisch-chemischen Institut aus dem Äthylester hergestellt war.

Als beste Herstellungsart erwies sich folgende: die oxydischen Komponenten der Verbindungen mit Ausnahme des *Be*, welches wegen grösserer Reaktionsfähigkeit als basisches Carbonat zugesetzt wurde, wurden sehr fein verrieben und innig gemischt. Sodann wurden Pastillen daraus gepresst, bei einem Pressdruck von 8000 kg/cm². Anschliessend wurden die Präparate getempert je 4, 3 und 3 Tage bei 600°, 900° und 1200° C. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Pulveraufnahmen verfolgt. Eine anschliessend vorgenommene Schmelzung im Acetylen-Sauerstoffgebläse änderte die Struktur des Zn_2SiO_4 und des Zn_2GeO_4 nicht mehr. Bei den Berylliumverbindungen zerstörte ein Schmelzversuch die entstandene

[1]) GOLDSCHMIDT, V. M., „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente", 1926. Bd. VII, S. 36 und 95; Bd. VIII, S. 50. Naturwiss. **14** (1926) 295. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1931**. „Zur Kristallchemie des Germanium". Norsk geol. Tidsskr. **12** (1931) 247. [2]) DENNIS, L. M. und LAUBENGAYER, A. W., J. physic. Chem. **30** (1926) 1510. DENNIS, L. M., Amerik. Patent. Nr. 1607817.

Verbindung, da Be_2SiO_4 inkongruent schmilzt, wie MACHATSCHKI[1]) gezeigt hat. Beim Be_2SiO_4 führte eine Erhitzung für 1·25 Stunden auf 1560° C zu einer weitgehend durchreagierten Verbindung. Vollausreagierte Präparate waren von keiner *Be*-Verbindung zu erhalten. Die Fluorkomplexverbindungen wurden aus Caesiumcarbonat und den Dioxyden des Germanium bzw. Silicium hergestellt. Ein Gemisch der Ausgangsstoffe wurde in einer Platinschale mit Flusssäure aufgenommen und auf dem Sandbade bei 50° C eingedampft und getrocknet.

Die zu den Pulveraufnahmen benutzten Kameras hatten einen Durchmesser von 57·4 mm. Die Präparate wurden in Gelatineröhrchen gestopft, deren lichte Weite 0·8 mm betrug. Die Drehkamera hatte einen Durchmesser von 68·25 mm. Als Aufnahmematerial diente Agfa Laue-Film.

Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten beobachteten $\sin^2 \varphi$-Werte wurden auf folgende Weise erhalten: Aus Aufnahmen mit als Eichsubstanz zugesetztem Silber wurden die Glanzwinkel einiger charakteristischer Linien ermittelt. Diese dienten wiederum als Eichlinien für die in den Tabellen mitgeteilten Aufnahmen ohne Eichsubstanz. Die Fehlerberechnung wurde nach einem im hiesigen Institut üblichen Verfahren (vgl. hierzu BUSCHENDORF[2])) durchgeführt.

Die Indizierung der Orthoverbindungen wurde zuerst bei den Silicataufnahmen vorgenommen, da dies aus den bekannten Gitterkonstanten leicht erfolgen konnte. Die so gewonnene Indizierung wurde dann auf die Germanate übertragen. Die Feststellung der Fremdlinien beim Be_2GeO_4 und Be_2SiO_4 erfolgte mit Hilfe eigener Aufnahmen der Grundstoffe und nach Arbeiten von W. L. BRAGG und W. H. ZACHARIASEN[3]).

Tabelle der bisher bekannten Daten.

	a_{rhomb}	α	
Zn_2SiO_4	8·63 Å	107° 45′	Messung: W. L. BRAGG — W. H. ZACHARIASEN
Zn_2GeO_4	8·74 Å	107° 45′	Messung: V. M. GOLDSCHMIDT
Be_2SiO_4	7·68 Å	108° 1′	Messung: W. L. BRAGG — W. H. ZACHARIASEN
Be_2GeO_4	7·82 Å	108°	Messung: V. M. GOLDSCHMIDT
	a	Dichte	
Cs_2GeF_6	8·99 Å	4·10	Messung: R. W. G. WYCKOFF — J. H. MÜLLER

Die Werte von W. L. BRAGG und W. H. ZACHARIASEN sind die vom natürlichen Willemit und Phenakit. Die Werte von V. M. GOLDSCHMIDT sind aus ungeeichten Filmen berechnet. Daher die Differenz mit den eigenen Messwerten. Die hier sich zeigende Vergrösserung der Gitterdimensionen der Germanate um etwa 2% gegenüber den entsprechenden Silicaten bestätigen die eigenen Messungen.

[1]) MACHATSCHKI, F., Z. physik. Chem. (A) **133** (1928) 253. [2]) BUSCHENDORF, F., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 102. [3]) BRAGG, W. L., Proc. Roy. Soc. London **89** (1914) 575. ZACHARIASEN, W. H., Z. Kristallogr. **67** (1914) 226.

Die Tabellen (1 bis 3) zeigen eine recht gute Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Winkel bei dem natürlichen Willemit (Franklin Furnace), dem synthetischen Willemit und dem entsprechenden Germanat.

Bei den Phenakiten mussten wegen ihres Linienreichtums und der damit verbundenen Koinzidenzen die Aufnahmen mit Fe-K_α-Strahlung gemacht werden, trotz der damit verbundenen grösseren Untergrundschwärzung und geringeren Messgenauigkeit durch unscharfe Reflexe. Die Tabellen (4 bis 6) zeigen trotzdem eine recht gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Winkel bei dem natürlichen Phenakit (Dangen bei Kragerö, Norwegen), dem synthetischen Phenakit und dem entsprechenden Germanat.

Bei der Auswertung der Aufnahmen vom Cs_2SiF_6 trat folgendes auf: der schwach belichtete Film 39/2244 liess sich leicht als einfach kubisches Gitter mit $a = 6{\cdot}3$ Å indizieren. Erst lange Belichtungszeiten liessen noch einige Reflexe hinzukommen, die auf ein flächenzentriertes Gitter mit $a = 6{\cdot}3 \cdot \sqrt{2} = 8{\cdot}89$ Å hinwiesen. Eine Drehaufnahme vom Cs_2SiF_6 bestätigte dann den Befund des flächenzentrierten Gitters.

Die Auswertung der Pulveraufnahme des Cs_2GeF_6 bestätigte die Angaben von R. W. G. Wyckoff und J. H. Müller[1]). Es ergab sich als Gitterkonstante des Cs_2GeF_6 $a = 8{\cdot}99 \pm 0{\cdot}01$ Å.

Die Tabellen 7 und 8 zeigen auch wieder die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Winkel.

Eine Kontrolle der Struktur des Cs_2GeF_6 mittels Intensitätsrechnung führt auf den oben zitierten Wyckoff-Müllerschen Strukturvorschlag. Die Raumgruppe ist O_h^5 (flächenzentriertes Gitter). Das Germanium befindet sich in der Punktlage [|0 0 0|], das Fluor umgibt das Germanium in Oktaedern mit dem Parameter $u = 0{\cdot}20$, das Caesium liegt in der Punktlage [|$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$|].

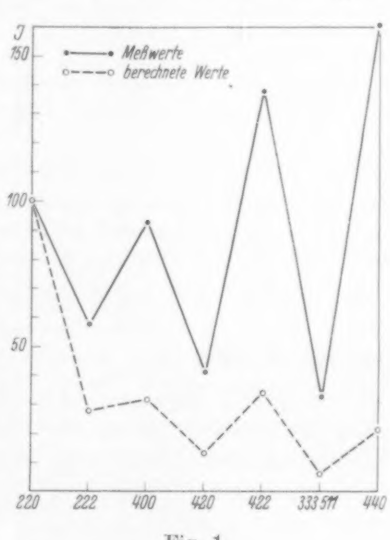


Fig. 1.

[1]) Wyckoff, R. W. G. und Müller, J. H., Amer. J. Sci. 13 (1927) 347.

Obwohl nicht anzunehmen ist, dass das Cs_2SiF_6 anders angeordnet ist als das entsprechende Cs_2GeF_6, so zeigt sich doch bei der Intensitätsrechnung eine unerklärliche Unstimmigkeit bei dem Reflex (400) (Linie Nr. 4).

Die Fig. 1 zeigt nun das Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Intensitäten beim Cs_2GeF_6 für die Reflexe (220), (222), (400), (420), (422), (333), (511), (440). Die gemessenen Intensitätsverhältniszahlen wurden durch photometrische Auswertung von Pulveraufnahmen gewonnen. Es zeigt sich, dass die berechneten Intensitäten in einem gleichmässigen Gang gegenüber den gemessenen abnehmen.

Die Fig. 2 gibt den Verlauf beim Cs_2SiF_6. Sie zeigt die Messwerte der zwei Filme 41/2246 und 59/2836 und die mit den Para-

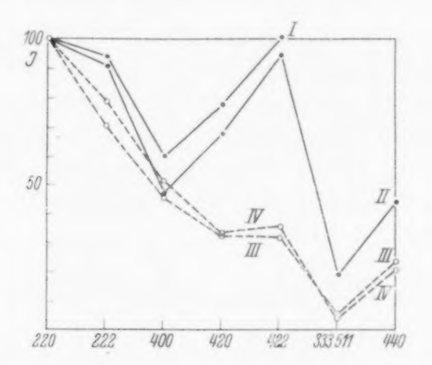


Fig. 2. Kurve I: Gemessene Intensität aus dem Film 59/2836. Diese Aufnahme wurde als Kontrollaufnahme gemacht in einer DEBYE-Kamera, in der das Stäbchen durch ein Uhrwerk während der Aufnahme gedreht wurde. Kurve II: Gemessene Intensität aus dem Film 41/2246. Kurve III: Intensität berechnet für den Parameter $u = 0{\cdot}20$. Kurve IV: Intensität berechnet für den Parameter $u = 0{\cdot}21$.

metern $u = 0{\cdot}20$ und $u = 0{\cdot}21$ für die Reflexe (220), (222), (400), (420), (422), (333), (511), (440) berechneten Intensitäten. Der Parameter $u = 0{\cdot}21$ ist der wahrscheinlichste. Eine befriedigende Erklärung der Abweichung des Verhältnisses der gemessenen zur berechneten Intensität bei dem Reflex (400) (Linie Nr. 4) kann noch nicht gegeben werden.

Tabelle 1. Zn_2SiO_4 (Willemit von Franklin Furnace, New Jersey). Pulveraufnahme Nr. 16/1685. Cu-K_α-Strahlung. 23 kV. 21 mA. Belichtung: 3 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1 + l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	2	22·3		22·1	0·03674	1 1 2	0 3 3 0	9 · 0·004082	0·03655
2	3	25·7	25·5	25·5	0·04871	2 0 2	2 2 4 0	12 · 0·004059	0·04874
3	4	31·7	31·4	31·4	0·07322	2 1 0	1 1 2 3	3 · 0·004066 + 9 · 0·006780	0·07322
4	4	34·3	34·0	34·0	0·08548	1 2 3	1 5 4 0	21 · 0·004070	0·08530
5	4	39·0	38·7	38·7	0·10978	3 0 3	3 3 6 0	27 · 0·004060	0·10967
6	0·5	40·9		40·6	0·12036	3 1 3	2 4 6 1	28 · 0·004056 + 1 · 0·006780	0·12061
7	0·5	41·7		41·4	0·12494	2 2 0	0 2 2 4	4 · 0·004062 + 16 · 0·006793	0·12476
8	1	45·3		45·0	0·14645	2 2 4	0 6 6 0	36 · 0·004068	0·14623
9	2	47·2	46·9	46·9	0·15836	3 1 4	2 5 7 0	39 · 0·004060	0·15841
10	4	49·2	49·2	49·2	0·17329	4 0 0	4 0 4 4	16 · 0·004061 + 16 · 0·006770	0·17350
11	0·5	52·8		52·5	0·19562	4 0 4	4 4 8 0	48 · 0·004075	0·19497
12	0·5	54·3		54·0	0·20611	4 1 4	3 5 8 1	49 · 0·004068 + 1 · 0·006780	0·20582
13	1	56·6		56·3	0·22258	4 1 0	3 1 4 5	13 · 0·004062 + 25 · 0·006790	0·22253
14	1	57·8		57·5	0·23135	3 2 5	1 7 8 0	57 · 0·004058	0·23135
15	1	59·6		59·3	0·24473	2 2 2	0 0 0 6	36 · 0·006795	0·24415
16	1	61·0		60·7	0·25531	4 1 5	3 6 9 0	63 · 0·004052	0·25590
17	5	65·8	65·5	65·5	0·29265	4 2 0	2 2 4 6	12 · 0·004076 + 36 · 0·006770	0·29289
18	1	67·3	67·0	67·0	0·30463	5 0 5	5 5 10 0	75 · 0·004063	0·30465
19	3	69·5	69·2	69·2	0·32245	4 3 5	1 8 9 2	73 · 0·004059 + 4 · 0·006770	0·32365
20	3	70·6	70·1	70·1	0·32981	5 1 0	4 1 5 6	21 · 0·004062 + 36 · 0·006792	0·32945
21	0·5	76·1		75·8	0·37735	5 1 6	4 7 11 0	93 · 0·004057	0·37776
22	0·5	77·7		77·4	0·39093	6 0 0	6 0 6 6	36 · 0·004075 + 36 · 0·006788	0·39038
23	1	79·8		79·5	0·40888	5 2 0	3 2 5 7	19 · 0·004050 + 49 · 0·006770	0·40494
24	1	83·2		82·9	0·43820	6 0 6	6 6 12 0	108 · 0·004057	0·43869
25	1	84·7		84·4	0·45121	4 3 7	1 10 11 0	111 · 0·004065	0·45088
26	2	87·4	87·1	87·1	0·47470	5 2 7	3 9 12 0	117 · 0·004057	0·47525
27	2	90·2	89·9	89·9	0·49913	4 4 0	0 4 4 8	16 · 0·004062 + 64 · 0·006780	0·49904
28	0·5	92·9		92·6	0·52268	6 1 7	5 8 13 0	129 · 0·004051	0·52399
29	1	94·1		93·8	0·53314	7 0 0	7 0 7 7	49 · 0·004079 + 49 · 0·006792	0·53135
30	1	96·0		95·7	0·54966	3 3 3	0 0 0 9	81 · 0·006786	0·54934
31	3	100·0	99·7	99·7	0·58424	4 4 8	0 12 12 0	144 · 0·004057	0·58492
32	1	101·7		101·4	0·59883	7 0 7	7 7 14 0	147 · 0·004073	0·59711
33	0·5	103·1		102·8	0·61077	7 1 0	6 1 7 8	43 · 0·004079 + 64 · 0·006799	0·60871
34	0·5	105·8		105·5	0·63362	6 2 8	4 10 14 0	156 · 0·004061	0·63367
35	2	108·8	108·5	108·5	0·65865	6 3 0	3 3 6 9	27 · 0·004062 + 81 · 0·006777	0·65901
36	2	112·9	112·7	112·7	0·69295	8 0 0	8 0 8 8	64 · 0·004050 + 64 · 0·006770	0·69401
37	0·5	122·5		122·2	0·76644	6 3 9	3 12 15 0	189 · 0·004055	0·76741
38	2	124·4	124·1	124·1	0·78032	8 0 8	8 8 16 0	192 · 0·004064	0·77991

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+hk)\cdot 0{\cdot}004062 + l^2\cdot 0{\cdot}006782.$$

$$\left.\begin{aligned} a_{\text{hex}} &= 13{\cdot}94 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ c_{\text{hex}} &= 9{\cdot}34 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \end{aligned}\right\} Z = 18. \qquad \left.\begin{aligned} a_{\text{rhomb}} &= 8{\cdot}63 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ \alpha &= 107^\circ\,45' \pm 6' \end{aligned}\right\} Z = 6.$$

Dichte berechnet: 4·226.

Tabelle 2.

Zn_2SiO_4 (synthetisch). Pulveraufnahme Nr. 23/1968.
Cu-K_α-Strahlung. 23 kV. 21 mA. Belichtung: 3 Stunden.

Nr.	Int.	Mittelwert 2φ	Eichwert 2φ	Geeicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1 + l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	2	22·5	22·1	22·1	0·03674	1 1 $\bar{2}$	0 3 $\bar{3}$ 0	9 · 0·004082	0·03666
2	1	26·0	25·6	25·6	0·04908	2 0 $\bar{2}$	2 2 $\bar{4}$ 0	12 · 0·004090	0·04889
3	3	31·9	31·4	31·4	0·07322	2 1 0	1 1 $\bar{2}$ 3	3 · 0·004066 + 9 · 0·006780	0·07537
4	4	34·4	34·0	34·0	0·08548	1 2 $\bar{3}$	$\bar{1}$ 5 $\bar{4}$ 0	21 · 0·004070	0·08555
5	4	39·3	38·8	38·8	0·11033	3 0 $\bar{3}$	3 3 $\bar{6}$ 0	27 · 0·004086	0·11000
6	0·5	41·1		40·7	0·12093	3 1 $\bar{3}$	2 4 $\bar{6}$ 1	28 · 0·004076 + 1 · 0·006790	0·12087
7	0·5	41·8		41·4	0·12494	2 2 0	0 2 $\bar{2}$ 4	4 · 0·004080 + 16 · 0·006788	0·12501
8	1	45·4		45·0	0·14645	2 2 $\bar{4}$	0 6 $\bar{6}$ 0	36 · 0·004068	0·14666
9	1	47·4		47·0	0·15900	3 1 $\bar{4}$	2 5 $\bar{7}$ 0	39 · 0·004077	0·15889
10	4	49·8	49·3	49·3	0·17395	4 0 0	4 0 $\bar{4}$ 4	16 · 0·004080 + 16 · 0·006791	0·17392
11	0·5	53·0		52·5	0·19562	4 0 $\bar{4}$	4 4 $\bar{8}$ 0	48 · 0·004075	0·19555
12	0·5	54·5		54·0	0·20611	4 1 $\bar{4}$	3 5 $\bar{8}$ 1	49 · 0·004068 + 1 · 0·006780	0·20642
13	1	56·9	56·4	56·4	0·22330	4 1 0	3 1 $\bar{4}$ 5	13 · 0·004085 + 25 · 0·006807	0·22284
14	1	58·1	57·7	57·7	0·23282	3 2 $\bar{5}$	1 7 $\bar{8}$ 0	57 · 0·004084	0·23222
15	1	59·9	59·3	59·3	0·24473	2 2 2	0 0 0 6	36 · 0·006798	0·24462
16	1	61·4	60·9	60·9	0·25683	4 1 $\bar{5}$	3 6 $\bar{9}$ 0	63 · 0·004076	0·25666
17	5	66·1	65·6	65·6	0·29345	4 2 0	2 2 $\bar{4}$ 6	12 · 0·004069 + 36 · 0·006795	0·29351
18	1	67·7	67·1	67·1	0·30544	5 0 $\bar{5}$	5 5 $\overline{10}$ 0	75 · 0·004072	0·30555
19	3	69·9	69·4	69·4	0·32408	4 3 $\bar{5}$	1 8 $\bar{9}$ 2	73 · 0·004068 + 4 · 0·006790	0·32458
20	3	70·6	70·2	70·2	0·33063	5 1 0	4 1 $\bar{5}$ 6	21 · 0·004080 + 36 · 0·006804	0·33017
21	0·5	77·9		77·4	0·39093	6 0 0	6 0 $\bar{6}$ 6	36 · 0·004074 + 36 · 0·006789	0·39128
22	1	80·3	79·9	79·9	0·41232	5 2 0	3 2 $\bar{5}$ 7	19 · 0·004073 + 49 · 0·006795	0·41236
23	1	83·5	83·1	83·1	0·43993	6 0 $\bar{6}$	6 6 $\overline{12}$ 0	108 · 0·004068	0·43999
24	1	84·9	84·4	84·4	0·45121	4 3 $\bar{7}$	1 10 $\overline{11}$ 0	111 · 0·004065	0·45211
25	2	87·7	87·2	87·2	0·47558	5 2 $\bar{7}$	3 9 $\overline{12}$ 0	117 · 0·004064	0·47665
26	2	90·4	90·0	90·0	0·50000	4 4 0	0 4 $\bar{4}$ 8	16 · 0·004085 + 64 · 0·006791	0·50006
27	1	94·3		93·8	0·53314	7 0 0	7 0 $\bar{7}$ 7	49 · 0·004079 + 49 · 0·006792	0·53259
28	1	96·3	95·7	95·7	0·54966	3 3 3	0 0 0 9	81 · 0·006786	0·55039
29	3	100·4	99·8	99·8	0·58510	4 4 $\bar{8}$	0 12 $\overline{12}$ 0	144 · 0·004063	0·58665
30	1	102·0		101·4	0·59883	7 0 $\bar{7}$	7 7 $\overline{14}$ 0	147 · 0·004073	0·59888
31	2	109·5	108·9	108·9	0·66196	6 3 0	3 3 $\bar{6}$ 9	27 · 0·004089 + 81 · 0·006809	0·66069
32	3	113·6	113·0	113·0	0·69537	8 0 0	8 0 $\bar{8}$ 8	64 · 0·004080 + 64 · 0·006785	0·69561
33	2	124·8	124·2	124·2	0·78104	8 0 $\bar{8}$	8 8 $\overline{10}$ 0	192 · 0·004068	0·78220

$$\sin^2\varphi = (h^2 + k^2 + hk)\cdot 0{\cdot}004074 + l^2\cdot 0{\cdot}006795.$$

$$\left.\begin{array}{l} a_{hex} = 13{\cdot}92 \pm 0{\cdot}01\,\text{Å} \\ c_{hex} = 9{\cdot}33 \pm 0{\cdot}01\,\text{Å} \end{array}\right\} Z = 18. \qquad \left.\begin{array}{l} a_{rhomb} = 8{\cdot}62 \pm 0{\cdot}01\,\text{Å} \\ \alpha = 107^\circ\, 44' \pm 6' \end{array}\right\} Z = 6.$$

Dichte berechnet: 4·241.

Tabelle 3. Zn_2GeO_4. Pulveraufnahme Nr. 8/1538. CuK_α-Strahlung. 23 kV. 21 mA. Belichtung: 4·25 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1 + l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	3	21·9	21·7	21·7	0·03543	$1\,1\,\bar{2}$	$0\,3\,\bar{3}\,0$	9 · 0·003936	0·03530
2	4	25·3	25·1	25·1	0·04722	$2\,0\,\bar{2}$	$2\,2\,\bar{4}\,0$	12 · 0·003925	0·04706
3	5	31·1	31·0	31·0	0·07142	$2\,1\,0$	$1\,1\,\bar{2}\,3$	3 · 0·003939 + 9 · 0·006622	0·07132
4	5	33·6	33·4	33·4	0·08258	$1\,2\,\bar{3}$	$\bar{1}\,5\,\bar{4}\,0$	21 · 0·003930	0·08236
5	4	38·1		37·9	0·10546	$3\,0\,\bar{3}$	$3\,3\,\bar{6}\,0$	27 · 0·003910	0·10589
6	2	44·3		44·1	0·14094	$2\,2\,\bar{4}$	$0\,6\,\bar{6}\,0$	36 · 0·003915	0·14119
7	2	46·3	46·0	46·0	0·15267	$3\,1\,\bar{4}$	$2\,5\,\bar{7}\,0$	39 · 0·003915	0·15295
8	5	48·6	48·4	48·4	0·16804	$4\,0\,0$	$4\,0\,\bar{4}\,4$	16 · 0·003915 + 16 · 0·006595	0·16844
9	2	53·3	53·0	53·0	0·19909	$4\,1\,\bar{4}$	$3\,5\,\bar{8}\,1$	49 · 0·003928 + 1 · 0·006600	0·19878
10	2	55·5	55·4	55·4	0·21608	$4\,1\,0$	$3\,1\,\bar{4}\,5$	13 · 0·003921 + 25 · 0·006604	0·21613
11	3	56·7	56·4	56·4	0·22330	$3\,2\,\bar{5}$	$1\,7\,\bar{8}\,0$	57 · 0·003933	0·22355
12	3	58·8	58·4	58·4	0·23801	$2\,2\,2$	$0\,0\,0\,6$	36 · 0·006610	0·23782
13	3	59·9	59·7	59·7	0·24774	$4\,1\,\bar{5}$	$3\,6\,\bar{9}\,0$	63 · 0·003911	0·24708
14	0·5	62·1		61·8	0·26372	$5\,0\,0$	$5\,0\,\bar{5}\,5$	25 · 0·003937 + 25 · 0·006609	0·26320
15	5	64·8		64·5	0·28474	$4\,2\,0$	$2\,2\,\bar{4}\,6$	12 · 0·003921 + 36 · 0·006606	0·28488
16	1	65·9		65·6	0·29345	$5\,0\,\bar{5}$	$5\,5\,\overline{10}\,0$	75 · 0·003913	0·29415
17	4	68·2	67·9	67·9	0·31189	$4\,3\,5$	$1\,8\,\bar{9}\,2$	73 · 0·003910 + 4 · 0·006590	0·31273
18	4	69·5	69·1	69·1	0·32082	$5\,1\,0$	$4\,1\,\bar{5}\,6$	21 · 0·003938 + 36 · 0·006619	0·32018
19	1	74·5		74·2	0·36386	$5\,1\,\bar{6}$	$4\,7\,\overline{11}\,0$	93 · 0·003913	0·36474
20	1	76·2		75·9	0·37819	$6\,0\,0$	$6\,0\,\bar{6}\,6$	36 · 0·003911 + 36 · 0·006600	0·37901
21	2	78·6		78·3	0·39861	$5\,2\,0$	$3\,2\,\bar{5}\,7$	19 · 0·003921 + 49 · 0·006610	0·39281
22	2	81·4		81·1	0·42264	$6\,0\,\bar{6}$	$6\,6\,\overline{12}\,0$	108 · 0·003913	0·42357
23	1	82·8		82·5	0·43474	$3\,4\,\bar{7}$	$1\,10\,\overline{11}\,0$	111 · 0·003916	0·43534
24	2	85·5	85·3	85·3	0·45903	$5\,2\,\bar{7}$	$3\,9\,\overline{12}\,0$	117 · 0·003924	0·45887
25	2	88·8	88·4	88·4	0·48604	$4\,4\,0$	$0\,4\,\bar{4}\,8$	16 · 0·003921 + 64 · 0·006598	0·48554
26	0·5	91·3		90·9	0·50785	$6\,1\,\bar{7}$	$5\,8\,\overline{13}\,0$	129 · 0·003937	0·50594
27	1	92·3		91·9	0·51658	$7\,0\,0$	$7\,0\,\bar{7}\,7$	49 · 0·003926 + 49 · 0·006619	0·51587
28	0·5	94·4		94·0	0·53488	$3\,3\,3$	$0\,0\,0\,9$	81 · 0·006603	0·53508
29	3	97·7		97·3	0·56353	$4\,4\,\bar{8}$	$0\,12\,\overline{12}\,0$	144 · 0·003913	0·56476
30	1	99·3		98·9	0·57736	$7\,0\,\bar{7}$	$7\,7\,\overline{14}\,0$	147 · 0·003927	0·57653
31	1	101·0		100·6	0·59198	$7\,1\,0$	$6\,1\,\bar{7}\,8$	43 · 0·003925 + 64 · 0·006612	0·59143
32	0·5	103·2		102·8	0·61077	$6\,2\,\bar{8}$	$4\,10\,\overline{14}\,0$	156 · 0·003914	0·61183
33	2	106·8	106·3	106·3	0·64033	$6\,3\,0$	$3\,3\,\bar{6}\,9$	27 · 0·003911 + 81 · 0·006600	0·64097
34	4	110·7		110·2	0·67265	$8\,0\,0$	$8\,0\,\bar{8}\,8$	64 · 0·003910 + 64 · 0·006600	0·67379
35	2	119·8	119·3	119·3	0·74469	$6\,3\,\bar{9}$	$3\,12\,\overline{15}\,0$	189 · 0·003939	0·74126
36	1	121·3	120·8	120·8	0·75602	$8\,0\,\bar{8}$	$8\,8\,\overline{16}\,0$	192 · 0·003938	0·75293

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+hk)\cdot 0{\cdot}003922 + l^2\cdot 0{\cdot}006606.$$

$a_{hex} = 14{\cdot}19 \pm 0{\cdot}01$ Å, $c_{hex} = 9{\cdot}46 \pm 0{\cdot}01$ Å; $Z = 18$. $a_{rhomb} = 8{\cdot}78 \pm 0{\cdot}01$ Å, $\alpha = 107^\circ\,50' \pm 6'$; $Z = 6$.

Dichte berechnet: 4·823.

Tabelle 4. Be_2SiO_4 (Phenakit von Dangen bei Kragerö). Pulveraufnahme Nr. 25/1975. $Fe\text{-}K_\alpha$-Strahlung. 28 kV. 8 mA. Belichtung: 10 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1+l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	0·5	29·4		29·1	0·06311	1 1 0	$0\,1\,\bar{1}\,2$	1 · 0·008068 + 4 · 0·013760	0·06310
2	3	31·6	31·3	31·3	0·07277	$1\,1\,\bar{2}$	0 3 3 0	9 · 0·008085	0·07254
3	0·5	34·9		34·6	0·08744	2 0 0	$2\,0\,\bar{2}\,2$	4 · 0·008060 + 4 · 0·013760	0·08728
4	4	36·4	36·2	36·2	0·09652	$2\,0\,\bar{2}$	$2\,2\,\bar{4}\,0$	12 · 0·008043	0·09672
5	0·5	40·4		40·1	0·11754	$2\,1\,\bar{2}$	$1\,3\,\bar{4}\,1$	13 · 0·008058 + 1 · 0·013780	0·11854
6	0·5	41·5		41·2	0·12379	1 1 1	0 0 0 3	9 · 0·013754	0·12384
7	4	45·6	45·3	45·3	0·14830	2 1 0	$1\,1\,\bar{2}\,3$	3 · 0·008063 + 9 · 0·013790	0·14802
8	3	49·9		48·6	0·16934	$2\,1\,\bar{3}$	$\bar{1}\,5\,\bar{4}\,0$	21 · 0·008064	0·16926
8	4	53·0	52·6	52·6	0·19631	3 0 0	$3\,0\,\bar{3}\,3$	9 · 0·008062 + 9 · 0·013750	0·19638
10	3	56·1	55·6	55·6	0·21752	$3\,0\,\bar{3}$	$3\,3\,\bar{6}\,0$	27 · 0·008056	0·21762
11	0·5	59·0		58·6	0·23950	$3\,1\,\bar{3}$	$2\,4\,\bar{6}\,1$	28 · 0·008061 + 1 · 0·013780	0·23944
12	1	60·8		60·4	0·25303	2 2 0	$0\,2\,\bar{2}\,4$	4 · 0·008062 + 16 · 0·013799	0·25240
13	0·5	63·9		63·5	0·27690	3 1 0	$2\,1\,\bar{3}\,4$	7 · 0·008070 + 16 · 0·013790	0·27658
14	2	65·6	65·2	65·2	0·29027	$2\,2\,\bar{4}$	$0\,6\,\bar{6}\,0$	36 · 0·008063	0·29016
15	2	68·6	68·2	68·2	0·31432	$3\,1\,\bar{4}$	$2\,5\,\bar{7}\,0$	39 · 0·008059	0·31434
16	3	73·0	72·5	72·5	0·34965	4 0 0	$4\,0\,\bar{4}\,4$	16 · 0·008065 + 16 · 0·013790	0·34912
17	0·5	77·3		76·9	0·38667	$4\,0\,\bar{4}$	$4\,4\,\bar{8}\,0$	48 · 0·008055	0·38688
18	2	80·1	79·6	79·6	0·40974	$4\,1\,\bar{4}$	$3\,5\,\bar{8}\,1$	49 · 0·008080 + 1 · 0·013799	0·40870
19	0·5	84·6		84·2	0·44947	4 1 0	$3\,1\,\bar{4}\,5$	13 · 0·008075 + 25 · 0·013785	0·44878
20	2	85·9	85·5	85·5	0·46077	$3\,2\,\bar{5}$	$1\,7\,\bar{8}\,0$	57 · 0·008083	0·45942
21	2	90·2	89·6	89·6	0·49651	2 2 2	0 0 0 6	36 · 0·013791	0·49536
22	0·5	91·4		90·9	0·50785	$4\,1\,\bar{5}$	$3\,6\,\bar{9}\,0$	63 · 0·008061	0·50778
23	0·5	92·8		92·3	0·52007	3 2 1	$1\,1\,\bar{2}\,6$	3 · 0·008056 + 36 · 0·013775	0·51994
24	0·5	98·4		97·9	0·56872	3 3 0	$0\,3\,\bar{3}\,6$	9 · 0·008077 + 36 · 0·013780	0·56790
25	5	101·0	100·5	100·5	0·59112	4 2 0	$2\,2\,\bar{4}\,6$	12 · 0·008040 + 36 · 0·013740	0·59208
26	0·5	102·4		101·9	0·60310	$5\,0\,\bar{5}$	$5\,5\,\overline{10}\,0$	75 · 0·008041	0·60450
27	3	107·0	106·6	106·6	0·64284	$4\,3\,\bar{5}$	$1\,8\,\bar{9}\,2$	73 · 0·008052 + 4 · 0·013750	0·64342
28	2	109·7	109·2	109·2	0·66443	5 1 0	$4\,1\,\bar{5}\,6$	21 · 0·008060 + 36 · 0·013750	0·66462
29	2	111·1	110·6	110·6	0·67592	$4\,2\,\bar{6}$	$2\,8\,\overline{10}\,0$	84 · 0·008046	0·67709
30	1	115·1	114·6	114·6	0·70814	$3\,3\,\bar{1}$	$0\,2\,\bar{2}\,7$	4 · 0·008085 + 49 · 0·013792	0·70648
31	2	120·5	120·0	120·0	0·75000	$5\,1\,\bar{6}$	$4\,7\,\overline{11}\,0$	93 · 0·008064	0·74954
32	1	124·3	123·8	123·8	0·77815	4 3 0	$1\,3\,\bar{4}\,7$	13 · 0·008068 + 49 · 0·013740	0·77902
33	1	125·6	125·1	125·1	0·78750	6 0 0	$6\,0\,\bar{6}\,6$	36 · 0·008076 + 36 · 0·013799	0·78552
34	1	128·0	127·5	127·5	0·80438	5 1 1	$4\,0\,\bar{4}\,7$	16 · 0·008050 + 49 · 0·013787	0·80320
35	1	131·2		131·2	0·82605	5 2 0	$3\,2\,\bar{5}\,7$	19 · 0·008041 + 49 · 0·013740	0·82738

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+hk)\cdot 0{\cdot}008060 + l^2\cdot 0{\cdot}013766.$$

$$\left.\begin{array}{l} a_{\text{hex}} = 12{\cdot}43 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ c_{\text{hex}} = 8{\cdot}24 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \end{array}\right\}\ Z = 18. \qquad \left.\begin{array}{l} a_{\text{rhomb}} = 7{\cdot}68 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ \alpha = 108^\circ \pm 6' \end{array}\right\}\ Z = 6.$$

Dichte berechnet: 2·983.

Tabelle 5.

Be_2SiO_4 (synthetisch). Pulveraufnahme Nr. 31/2011.
Fe-K_α-Strahlung. 35 kV. 10 mA. Belichtung: 7 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1+l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	2	29·4		29·2	0·06354	1 1 0	0 1 $\bar{1}$ 2	1 · 0·008060 + 4 · 0·013870	0·06328
2	1	31·5		31·3	0·07277	1 1 $\bar{2}$	0 3 $\bar{3}$ 0	9 · 0·008085	0·07266
3	4	36·5		36·3	0·09704	2 0 $\bar{2}$	2 2 $\bar{4}$ 0	12 · 0·008086	0·09688
4	4	45·6	45·3	45·3	0·14830	2 1 0	1 1 $\bar{2}$ 3	3 · 0·008060 + 9 · 0·013791	0·14844
5	3	48·9		48·7	0·17000	2 1 $\bar{3}$	$\bar{1}$ 5 $\bar{4}$ 0	21 · 0·008095	0·16955
6	4	52·9	52·7	52·7	0·19701	3 0 0	3 0 $\bar{3}$ 3	9 · 0·008080 + 9 · 0·013816	0·19688
7	3	55·8	55·7	55·7	0·21824	3 0 $\bar{3}$	3 3 $\bar{6}$ 0	27 · 0·008082	0·21800
8	0·5	60·6		60·4	0·25303	2 2 0	0 2 $\bar{2}$ 4	4 · 0·008062 + 16 · 0·013799	0·25312
9	1	65·5	65·3	65·3	0·29107	2 2 $\bar{4}$	0 6 $\bar{6}$ 0	36 · 0·008085	0·29066
10	1	68·4	68·3	68·3	0·31513	3 1 $\bar{4}$	2 5 $\bar{7}$ 0	39 · 0·008080	0·31488
11	2	72·8	72·6	72·6	0·35048	4 0 0	4 0 $\bar{4}$ 4	16 · 0·008081 + 16 · 0·013820	0·35002
12	2	79·8	79·6	79·6	0·40974	4 1 $\bar{4}$	3 5 $\bar{8}$ 1	49 · 0·008080 + 1 · 0·013816	0·40943
13	2	85·7		85·5	0·46077	3 2 $\bar{5}$	1 7 $\bar{8}$ 0	57 · 0·008083	0·46022
14	2	90·0	89·7	89·7	0·49738	2 2 2	0 0 0 6	36 · 0·013816	0·49687
15	5	100·8	100·7	100·7	0·59284	4 2 0	2 2 $\bar{4}$ 6	12 · 0·008060 + 36 · 0·013781	0·59376
16	3	106·8	106·8	106·8	0·64452	4 3 5	1 8 $\bar{9}$ 2	73 · 0·008073 + 4 · 0·013800	0·64461
17	2	109·4	100·3	109·3	0·66526	5 1 0	4 1 $\bar{5}$ 6	21 · 0·008060 + 36 · 0·013780	0·66642
18	2	110·9		110·8	0·67755	4 2 $\bar{6}$	2 8 $\overline{10}$ 0	84 · 0·008086	0·67821
19	1	114·8		114·7	0·70893	3 3 1	0 2 $\bar{2}$ 7	4 · 0·008060 + 49 · 0·013810	0·70859
20	1	120·2	120·1	120·1	0·75076	5 1 $\bar{6}$	4 7 $\overline{11}$ 0	93 · 0·008079	0·75088

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+hk)\cdot 0{\cdot}008075 + l^2\cdot 0{\cdot}013808.$$

$$\left.\begin{aligned} a_{\text{hex}} &= 12{\cdot}42 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ c_{\text{hex}} &= 8{\cdot}23 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \end{aligned}\right\} Z = 18. \qquad \left.\begin{aligned} a_{\text{rhomb}} &= 7{\cdot}68 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ \alpha &= 107^\circ\ 59' \pm 5' \end{aligned}\right\} Z = 6.$$

Dichte berechnet: 2·985.

Folgende sehr schwache Linien traten noch auf, die sich nicht indizieren liessen, dafür aber recht gut mit den stärksten Linien der Komponenten stimmen.

a	0·5	42·8		42·6	0·13195	SiO_2 mit dem $\sin^2\varphi$ ber. . . . . 0·1314
b	0·5	93·1		92·9	0·52530	BeO „ „ „ „ . . . . 0·5230

Die Linien 5 und 7 sind verwaschen, wahrscheinlich durch Koinzidenz mit zwei BeO-Linien mit den berechneten $\sin^2\varphi$ von 0·1742 und 0·2152.

Tabelle 6. Be_2GeO_4. Pulveraufnahme Nr. 34/2142. Fe-K_α-Strahlung. 35 kV. 18 mA. Belichtung: 8 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$p\,q\,r$	$h\,k\,i\,l$	$(h^2+k^2+hk)\cdot q_1 + l^2\cdot q_2$	$\sin^2\varphi$ ber.
1	1	28·5		28·4	0·06018	1 1 0	$0\ 1\ \bar{1}\ 2$	1 · 0·007620 + 4 · 0·013140	0·06051
2	3	30·5	30·4	30·4	0·06874	$1\ 1\ \bar{2}$	$0\ 3\ \bar{3}\ 0$	9 · 0·007637	0·06872
3	1	33·7		33·6	0·08354	2 0 0	$2\ 0\ \bar{2}\ 2$	4 · 0·007635 + 4 · 0·01325	0·08342
4	5	35·4	35·2	35·2	0·09143	$2\ 0\ \bar{2}$	$2\ 2\ \bar{4}\ 0$	12 · 0·007619	0·09162
5	4	44·4	44·3	44·3	0·14215	2 1 0	$1\ 1\ \bar{2}\ 3$	3 · 0·007633 + 9 · 0·013250	0·14189
6	2	47·3	47·2	47·2	0·16128	$2\ 1\ \bar{3}$	$\bar{1}\ 5\ \bar{4}\ 0$	21 · 0·007632	0·16034
7	5	51·5	51·3	51·3	0·18738	3 0 0	$3\ 0\ \bar{3}\ 3$	9 · 0·007620 + 9 · 0·013200	0·18770
8 [1]	3	54·3	54·0	54·0	0·20611	3 0 3	$3\ 3\ \bar{6}\ 0$	27 · 0·007633	0·20614
9	2	59·1	59·9	59·0	0·24248	2 2 0	$0\ 0\ 2\ 4$	4 · 0·007640 + 16 · 0·013245	0·24208
10	3	63·4	63·3	63·3	0·27534	$2\ 2\ \bar{4}$	$0\ 6\ \bar{6}\ 0$	36 · 0·007645	0·27486
11	1	66·3		66·2	0·29823	$3\ 1\ \bar{4}$	$2\ 5\ \bar{7}\ 0$	39 · 0·007645	0·29777
12	5	70·5	70·5	70·5	0·33316	4 0 0	$4\ 0\ \bar{4}\ 4$	16 · 0·007620 + 16 · 0·013190	0·33369
13	1	74·7		74·6	0·36722	$4\ 0\ \bar{4}$	$4\ 4\ \bar{8}\ 0$	48 · 0·007650	0·36648
14	2	77·2	77·1	77·1	0·38837	$4\ 1\ \bar{4}$	$3\ 5\ \bar{8}\ 1$	49 · 0·007654 + 1 · 0·013299	0·38734
15	5	82·1	81·9	81·9	0·42955	4 1 0	$3\ 1\ \bar{4}\ 5$	13 · 0·007638 + 25 · 0·013210	0·42978
16	4	83·7		83·6	0·43560	3 2 5	$1\ 7\ \bar{8}\ 0$	57 · 0·007642	0·43599
17	5	87·3	87·2	87·2	0·47558	2 2 2	$0\ 0\ 0\ 6$	36 · 0·013211	0·47595
18	3	89·9	89·9	89·2	0·49913	$3\ 2\ \bar{1}$	$1\ 1\ \bar{2}\ 6$	3 · 0·007635 + 36 · 0·013228	0·49886
19	1	95·2		95·1	0·54445	3 3 0	$0\ 3\ \bar{3}\ 6$	9 · 0·007652 + 36 · 0·013211	0·54467
20 [1]	1	101·6	101·5	101·5	0·59968	4 3 5	$1\ 8\ \bar{9}\ 2$	73 · 0·007621 + 4 · 0·013200	0·61023
21	1	106·6	106·5	106·5	0·64201	4 2 6	$2\ 8\ \overline{10}\ 0$	84 · 0·007642	0·64134
22	0·5	111·4		111·3	0·68163	$3\ 3\ \bar{1}$	$0\ 2\ \bar{2}\ 7$	4 · 0·007635 + 49 · 0·013287	0·67836
23 [1]	0·5	114·9		114·8	0·70893	$5\ 1\ \bar{6}$	$4\ 7\ \overline{11}\ 0$	93 · 0·007623	0·71005
24	1	120·0		119·9	0·74924	6 0 0	$6\ 0\ \bar{6}\ 6$	36 · 0·007620 + 36 · 0·013190	0·75081
25	2	122·7		122·6	0·76939	5 1 1	$4\ 0\ \bar{4}\ 7$	16 · 0·007636 + 49 · 0·013208	0·76998
62	3	134·3		134·2	0·84858	$4\ 3\ \bar{7}$	$1\ 10\ \overline{11}\ 0$	111 · 0·007644	0·84749

Folgende sehr schwache Linien liessen sich nicht indizieren, stimmen aber recht gut mit den stärksten Linien der Komponenten (GeO_2 und BeO) überein.

	Int.	Mittelwert 2φ	Eichwert 2φ	Geeicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.		$\sin^2\varphi$
a	0·5	41·0		40·9	0·1220	GeO_2 mit dem $\sin^2\varphi$	0·1261
b	0·5	49·4		49·3	0·1739	BeO „ „ „	0·1742
c	0·5	53·2		53·1	0·1997	BeO „ „ „	0·1994
d	0·5	75·5		75·4	0·3739	BeO „ „ „	0·3728
e	0·5	93·5		93·4	0·5295	BeO „ „ „	0·5230
f	0·5	118·2		118·1	0·7355	GeO_2 „ „ „	0·7355
g	0·5	129·5		129·5	0·8146	GeO_2 „ „ „	0·8230

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+hk)\cdot 0{\cdot}007634 + l^2\cdot 0{\cdot}013225.$$

$$\left.\begin{array}{l} a_{\text{hex}} = 12{\cdot}77 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ c_{\text{hex}} = 8{\cdot}41 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \end{array}\right\} Z = 18. \qquad \left.\begin{array}{l} a_{\text{rhomb}} = 7{\cdot}89 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å} \\ \alpha = 108^\circ\, 6' \pm 6' \end{array}\right\} Z = 6.$$

Dichte berechnet: 3·868.

[1] Die Linien 8, 20 und 23 koinzidieren mit den Linien: BeO-Linie $2\varphi = 55{\cdot}3$; $\sin^2\varphi = 0{\cdot}2152$; koinzidiert mit Linie 8. GeO_2-Linie $2\varphi = 102{\cdot}2$; $\sin^2\varphi = 0{\cdot}6055$; koinzidiert mit Linie 20. BeO-Linie $2\varphi = 103{\cdot}6$; $\sin^2\varphi = 0{\cdot}6175$; koinzidiert mit Linie 20. BeO-Linie $2\varphi = 115{\cdot}8$; $\sin^2\varphi = 0{\cdot}7175$; koinzidiert mit Linie 23.

Tabelle 7. Cs_2GeF_6. Pulveraufnahme Nr. 43/2248. Cu-K_α-Strahlung. 35 kV. 15 mA. Belichtung: 3 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$h\,k\,l$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$\sin^2\varphi$ ber.	Int. ber.
1	5	28·6	28·0	28·0	0·05853	2 2 0	8 · 0·007316	0·05856	100·0
2	3	34·8	34·5	34·5	0·08794	2 2 2	12 · 0·007328	0·08784	37·5
3	4	40·5	40·0	40·0	0·11698	4 0 0	16 · 0·007311	0·11712	41·5
4	3	45·4		45·0	0·14645	4 2 0	20 · 0·007322	0·14640	13·2
5	5	49·9	49·6	49·6	0·17594	4 2 2	24 · 0·007330	0·17569	33·9
6	1	53·2		52·8	0·19770	{3 3 3 / 5 1 1}	27 · 0·007322	0·19766	6·0
7	3	58·1	57·9	57·9	0·23430	4 4 0	32 · 0·007328	0·23424	21·2
8	2	61·8	61·8	61·8	0·26372	{4 4 2 / 6 0 0}	36 · 0·007325	0·26352	8·1
9	4	65·7	65·6	65·6	0·29345	6 2 0	40 · 0·007336	0·29280	23·8
10	1	69·4		69·2	0·32275	6 2 2	44 · 0·007335	0·32208	7·9
11	1	72·9		72·7	0·35135	4 4 4	48 · 0·007319	0·35138	6·5
12	5	79·9	79·7	79·7	0·41060	6 4 2	56 · 0·007321	0·40992	31·0
13	0·5	86·8		86·4	0·46860	8 0 0	64 · 0·007322	0·46848	3·2
14	0·5	89·9		89·7	0·49738	{6 4 4 / 8 2 0}	68 · 0·007314	0·49776	5·4
15	3	93·2	93·1	93·1	0·52704	{6 6 0 / 8 2 2}	72 · 0·007320	0·52705	11·6
16	0·5	96·1		95·7	0·54966	{7 5 1 / 5 5 5}	75 · 0·007328	0·54905	1·9
17	2	100·0	99·8	99·8	0·58510	8 4 0	80 · 0·007313	0·58560	11·5
18	1	103·5	103·2	103·2	0·61418	8 4 2	84 · 0·007311	0·61488	6·9
19	2	107·1		106·7	0·64368	6 6 4	88 · 0·007312	0·64416	9·2
20	1	114·3		113·9	0·70257	8 4 4	96 · 0·007318	0·70276	7·9
21	4	121·8	121·4	121·4	0·76050	{8 6 2 / 10 2 0}	104 · 0·007312	0·76132	24·3
22	0·5	134·9		134·5	0·85045	10 4 0	116 · 0·007332	0·84919	1·8
23	2	139·8	139·0	139·0	0·87735	10 4 2	120 · 0·007310	0·87847	24·1

$$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot 0{\cdot}007320.$$

Parameter $u = 0{\cdot}20 = 1{\cdot}80$ Å. $a = 8{\cdot}99 \pm 0{\cdot}01$ Å. Berechnete Dichte $= 4{\cdot}107$. $Z = 4$.

Tabelle 8. Cs_2SiF_6. Pulveraufnahme Nr. 41/2246. Cu-K_α-Strahlung. 35 kV. 20 mA. Belichtung: 3 Stunden.

Nr.	Int.	Mittel-wert 2φ	Eich-wert 2φ	Ge-eicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$h\,k\,l$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$\sin^2\varphi$ ber.	Int. ber.
1	2	20·7		19·9	0·02985	2 0 0	4 · 0·007482	0·02993	61·7
2	5	29·1	28·3	28·3	0·05976	2 2 0	8 · 0·007470	0·05986	100·0
3	5	35·7	34·9	34·9	0·08992	2 2 2	12 · 0·007493	0·08979	49·1
4	3	41·4	40·5	40·5	0·11980	4 0 0	16 · 0·007487	0·11972	51·2
5	4	46·5	45·5	45·5	0·14954	4 2 0	20 · 0·007477	0·14963	33·3
6	4	51·1	50·2	50·2	0·17995	4 2 2	24 · 0·007498	0·17956	35·2
7	0·5	54·3		53·4	0·20189	{3 3 3 / 5 1 1}	27 · 0·007477	0·20200	4·3

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Nr.	Int.	Mittelwert 2φ	Eichwert 2φ	Geeicht 2φ	$\sin^2\varphi$ beob.	$h\,k\,l$	$(h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$\sin^2\varphi$ ber.	Int. ber.
8	3	59·8	58·6	58·6	0·23950	4 4 0	32 · 0·007484	0·23944	21·4
9	3	63·8	62·5	62·5	0·26913	{4 4 2, 6 0 0}	36 · 0·007475	0·26935	18·1
10	4	67·7	66·4	66·4	0·29983	6 2 0	40 · 0·007495	0·29926	23·5
11	3	71·4	70·1	70·1	0·32981	6 2 2	44 · 0·007495	0·32919	19·9
12	1	74·9	73·6	73·6	0·35883	4 4 4	48 · 0·007475	0·35918	7·2
13	1	78·6		77·2	0·38925	6 4 0	52 · 0·007485	0·38918	6·1
14	5	82·2	80·7	80·7	0·41920	6 4 2	56 · 0·007482	0·41917	24·5
15	2	92·5	91·0	91·0	0·50837	{6 4 4, 8 2 0}	68 · 0·007483	0·50896	11·9
16	2	95·8	94·5	94·5	0·53923	{6 6 0, 8 2 2}	72 · 0·007489	0·53885	11·9
17	0·5	98·5		97·1	0·56180	{5 5 5, 7 5 1}	75 · 0·007490	0·56119	2·6
18	1	102·9		101·5	0·59968	8 4 0	80 · 0·007495	0·59852	11·2
19	2	106·4	105·0	105·0	0·62941	8 4 2	84 · 0·007492	0·62845	13·6
20	1	110·0		108·6	0·65945	6 6 4	88 · 0·007493	0·65838	9·8
21	0·5	117·4		116·0	0·71919	8 4 4	96 · 0·007491	0·71824	8·5
22	0·5	120·3		118·9	0·74164	{7 5 5, 7 7 1, 9 3 3}	99 · 0·007491	0·74077	0·5
23	2	125·4	123·9	123·9	0·77887	{8 6 2, 10 2 0}	104 · 0·007488	0·77818	23·0

$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot 0{\cdot}007482.$

Parameter $u = 0{\cdot}21 = 1{\cdot}86$ Å. $a = 8{\cdot}89 \pm 0{\cdot}01$ Å. Berechnete Dichte $= 3{\cdot}841$. $Z = 4$.

Optische Untersuchung.

Die Brechungsquotienten der Hexafluoride wurden bestimmt für die Linien *C* (656), *D* (589), *E* (527) und *F* (486). Zur Berechnung der Molrefraktionen wurden die röntgenographisch ermittelten Dichten benutzt.

	Molrefr. für n_D (589)	n_F	n_E	n_D	n_C
Cs_2GeF_6	28·46	1·436 ± 0·004	1·432 ± 0·003	1·430 ± 0·002	1·427 ± 0·003
Cs_2SiF_6	24·99	1·395 ± 0·005	1·393 ± 0·004	1·391 ± 0·003	1·389 ± 0·004

Die Brechungsquotienten wurden nach der Einbettungsmethode bestimmt. Als Einbettungsflüssigkeiten kamen nur völlig wasserfreie Flüssigkeiten in Betracht, da die Verbindungen wasserlöslich sind. Das Cs_2SiF_6 wurde in einem Gemisch von Alkohol ($n_D = 1{\cdot}361$) und Paraldehyd ($n_D = 1{\cdot}404$) bestimmt. Für das Cs_2GeF_6 konnte ein Gemisch von Paraldehyd und Knochenöl ($n_D = 1{\cdot}460$) verwandt werden. Diese Gemische aus zum Teil leicht flüchtigen Flüssigkeiten

bedingen auch die grossen Fehlergrenzen. Als Lichtquelle für Refraktometer und Mikroskop diente ein Monochromator von Winkel-Zeiss Göttingen mit einem Öffnungsverhältnis von 1:2·5, der das Licht einer kleinen Bogenlampe zerlegte.

Herstellung und Untersuchung der Gläser.

Die Ausgangsmaterialien zur Glasherstellung waren auch wieder analysenreine Präparate. Das GeO_2 war von der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft. Über den Reinheitsgrad siehe vorigen Abschnitt.

Die Gläser wurden in einem elektrischen Widerstandsofen geschmolzen. Günstigste Schmelzbedingungen für die Gläser Ge. Sch. I bis VII (reine Blei-Germaniumgläser) waren: 1 Tag bei 750° C und 3 Tage bei 950° C, geschmolzen, dann schnell gekühlt bis 450° C, langsam weiter gekühlt im Verlauf von 2 bis 3 Tagen auf 20° C. Die Alkaliflintgläser (Sch. VIII, IX) erfordern höhere Schmelztemperaturen. Die Alkalien werden zweckmässig als Carbonate zugesetzt. Nach gründlicher Mischung der Komponenten wurden Pastillen gepresst (Pressdruck 8000 g/cm^2). Diese wurden erst getempert je 1 Tag bei 450°, 500°, 550°, 600°, 650° C. Dadurch wurde die Kohlensäure entfernt, die sonst durch Blasenbildung störte. Anschliessend wurden sie geschmolzen bei 1000° und 1150° analog den *Pb-Ge*-Gläsern. Auf diese Weise war es möglich, kleine Glasmengen (1 bis 2 g) gut homogen und blasenarm zu erschmelzen. Konnte man bei obigem Schmelzverfahren reine *Ge-Pb*-Gläser erschmelzen, deren Einwaage recht gut mit der wahren Zusammensetzung übereinstimmte, so kann man das bei den Alkaliflinten nicht erwarten. Sämtliche Gläser wurden in Tiegeln aus Sinterkorund der Firma Siemens & Halske erschmolzen.

Die bisher von L. M. Dennis und A. W. Laubengayer[1]) erschmolzenen Glastypen zeigten, dass man eine Steigerung des Brechungsquotienten um etwa 10% und eine Vergrösserung der Dispersion um etwa 75% erreicht, wenn man das Silicium in den Gläsern durch Germanium äquiprozentual ersetzt. Dies ergab die Möglichkeit, ein Glas zu erschmelzen, dessen $n_D = 2{\cdot}1$ und dessen $n_F - n_C = 0{\cdot}073$ ist. Bedingung hierfür war, dass sich das Silicium nicht bloss äquimolekular sondern äquiprozentual ersetzen lässt. Reine *Pb-Si*-Gläser liessen sich nur bis zu einem Höchstgehalt an Blei von 79% PbO schmelzen. 79% PbO + 21% SiO_2 entsprechen aber ziemlich genau

[1]) Dennis, L. M. und Laubengayer, A. W., loc. cit.

dem Bleimetasilicat ($PbSiO_3$, 78·55% PbO + 21·45 SiO_2). Jede Erhöhung des Bleioxydgehaltes führte zur Entglasung. Durch Zusätze wie Bor soll man den Bleigehalt steigern können. Die leichte Borsäure wirkt hier sicher in dem Sinne, dass das Metaverhältnis PbO zu $SiO_2 + B_2O_3 = 1:1$ erhalten bleibt.

Bleigermaniumgläser lassen sich dagegen bis zu einem Mengenverhältnis PbO zu GeO_2 erschmelzen, das dicht beim Orthoverhältnis ($2\,PbO + GeO_2$ = 81·02% PbO + 18·98% GeO_2) liegt. Das Bleimetagermanat würde 69·05% PbO + 30·95% $GeO_2 = PbO + GeO_2$ sein.

Es wurden Schmelzen des Glastypes *S* 231[1]) mit zunächst äquimolekularem Gehalt an GeO_2 hergestellt (Sch. I), sodann Schmelzen mit steigendem PbO-Gehalt bis 82% PbO Einwaage (Sch. VII). Tabelle 9 gibt die Einwaagen der Gläser an.

Um die wirkliche Zusammensetzung der schwersten Gläser zu kennen, wurden von den Gläsern Sch. VI und Sch. VII Analysen gemacht. Eine Differenzanalyse wurde durchgeführt. Germaniumchlorid ist leicht flüchtig. Es wurde darum das Glas mit rückstandfreier Salzsäure p. a. auf dem Wasserbade aufgeschlossen, das Germanium sechsmal als Chlorid abgeraucht, das Bleichlorid danach in Sulfat überführt und als Sulfat gewogen.

Schon nach dreimaligem Abrauchen mit Salzsäure waren im Rückstand nicht mehr als 0·05% GeO_2 vorhanden, wie Herr Dr. Witte im hiesigen Institut dankenswerterweise optisch spektrographisch feststellte.

Tabelle 10a gibt die Analysenwerte. Dass die Werte für Blei niedriger sind als die Einwaagen, war zu erwarten wegen des höheren Dampfdruckes des PbO bei den Schmelztemperaturen.

Es wurden von sämtlichen Gläsern die Brechungsquotienten mittels der Prismenmethode auf einem Goniometer bestimmt. Als Lichtquellen dienten eine Natriumdampflampe der Osram Studiegesellschaft und eine Quecksilber-Cadmium-Lampe. Tabelle 9 bringt eine Zusammenstellung sämtlicher Messwerte.

Es wurden ferner von allen Gläsern die Dichten bestimmt (siehe Tabelle 9).

Quantitative Durchlässigkeitsmessungen konnten leider nicht an allen Gläsern durchgeführt werden, da die jeweiligen Glasmengen zu gering waren. Lediglich an Sch. VI, das auf Veranlassung der

[1]) Die Typenbezeichnung der Silicatgläser ist den „Glastechnischen Tabellen" von F. Eitel und O. Pirani entnommen.

Tabelle 9.

Brechungsquotienten	*Ge—Pb*							*Ge*—Flint		*Si—Pb*
	Sch. I	Sch. II	Sch. III	Sch. IV	Sch. V	Sch. VI	Sch. VII	Sch. VIII	Sch. IX	Sch. Va
$\lambda = 4046$ Å	—	—	—	—	—	—	—	1·866	1·796	
4358	1·993	2·033	2·070	2·178	—	2·1665	2·1974	1·848	1·780	
4678	—	—	2·050	—	—	2·1400	2·1662	—	—	
4799	—	—	2·043	—	—	2·1281	2·1562	—	1·766	
4916	1·964	—	2·037	—	—	1·1212	—	—	—	
5085	1·954	—	2·028	—	—	2·1100	2·0919	2·822	1·759	
5460	1·942	1·979	2·011	2·097	—	2·0919	2·1158	1·811	1·752	
5769 / 5790	1·953	1·966	1·998	2·087	—	2·0798	2·1032	1·808	1·747	
5790						2·0792	2·1026			
5893	1·933	—	1·996	—	—	—	—	—	—	
6438	1·926	1·953	1·981	2·084	—	2·0650	2·0847	1·798	1·739	
Durchlässig bis λ . .	—	—	—	—	4020 Å	—	—	—	—	3800 Å
Bei Schichtdicke . .	—	—	—	—	1·4 mm	—	—	—	—	1·1 mm
Zusammensetzung der Einwaage[1])										
GeO_2	31·0 %	30·0 %	25·0 %	20·0 %	20·0 %	20·0 %	18·8 %	48·66 %		
PbO	69·0 %	70·0 %	75·0 %	80·0 %	80·0 %	80·0 %	82·0 %	45·78 %		80·0 %
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	6·50 %		
BaO	—	—	—	—	—	—	—	0·36 %		
As_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	0·46 %		
SiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—		20·0 %
Dichten	5·57	6·31	6·43	6·90	—	6·88	6·92	3·93	3·86	

[1]) Die Analysenwerte siehe Tabelle 10a.

Firma Carl Zeiss Jena erschmolzen war, wurden von dieser Durchlässigkeitsmessungen ausgeführt, die mir dann dankenswerterweise zur Auswertung zur Verfügung gestellt wurden (Tabelle 10b). Zur Festlegung der Durchlässigkeitsgrenze bei dem Glastyp *S* 231 wurden je ein Silicat- und ein Germanatglas (79% PbO) gleicher Einwaagezusammensetzung erschmolzen (Sch. V und Sch. Va). Aus diesen wurden dann Plättchen geschliffen von etwa 1 mm Dicke und etwa 15 mm² Fläche. Mit diesen wurde dann der Spalt eines kleinen Spektrographen (Schmidt & Hänsch, Berlin; Länge des Spektrums 3800 bis 6500 Å etwa 5·5 cm) zur Hälfte abgedeckt und ein Kohlelichtbogen bzw. eine Quecksilber-Cadmium-Lampe damit aufgenommen. Ergebnisse Tabelle 9.

Tabelle 10a. Analysenwerte der Gläser Sch. VI und VII.

1. Einwaage: 0·1000 g von Glas VI.
   Auswaage: 0·1052 g Bleisulfat. Entspricht: 0·0774 g PbO = 77·4% PbO.
2. Einwaage: 0·0654 g von Glas VI.
   Auswaage: 0·0687 g Bleisulfat. Entspricht: 0·0506 g PbO = 77·3% PbO.
3. Einwaage: 0·6639 g von Glas VII.
   Auswaage: 0·7335 g Bleisulfat. Entspricht: 0·5395 g. PbO = 81·3% PbO.
4. Einwaage: 0·0980 g von Glas VII.
   Auswaage: 0·1083 g Bleisulfat. Entspricht: 0·0794 g PbO = 81·0% PbO.

Tabelle 10b. Daten zur typischen Farbkurve vom *Ge*-Glas Sch. VI.

	D in %[1])	*E*	*k*	log *k*
644	77·0	0·114	0·187	− 0·728
578	69·0	0·161	0·264	− 0·578
546	62·0	0·208	0·341	− 0·467
509	51·0	0·292	0·479	− 0·320
480	20·0	0·699	1·146	+ 0·059
436	0·76	1·757	2·380	+ 0·377
405	0·00			

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die rege Förderung möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. V. M. Goldschmidt auch an dieser Stelle meinen Dank sagen.

[1]) Die Angaben unter *D* (Durchlässigkeit) stellte mir liebenswürdigerweise die Firma Zeiss zur Verfügung. Die Extinktion *E* ist für 0·61 cm Schichtdicke des gemessenen Glases angegeben. $k = E$ pro 1 cm Schichtdicke.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Die Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktionen $HCl + HD = DCl + H_2$ und $HBr + HD = DBr + H_2$.

Von

Karl Wirtz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 35.)

In der Arbeit werden die Gleichgewichtskonstanten der obigen Reaktionen aus spektroskopischen Daten unter der Voraussetzung voll angeregter Rotation und nicht angeregter Schwingung berechnet. Dieselben Konstanten werden dann aus den durch Platin katalysierten Austauschgleichgewichten zwischen schwerem Wasserstoff und den Halogenwasserstoffen experimentell ermittelt und mit den theoretischen Werten verglichen. Innerhalb der Messfehler stimmen die Werte überein (Tabelle 1 und 2). Der D-Verteilungsquotient ist bei beiden Halogenwasserstoffen ungefähr gleich Eins. Durch die Angabe der Gleichgewichtskonstanten der obigen Austauschreaktionen sind in Verbindung mit der von UREY und RITTENBERG angegebenen Konstanten der Reaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ die Gleichgewichtskonstanten aller übrigen in einem System von isotopem Wasserstoff und Halogenwasserstoff möglichen Austauschreaktionen mitbestimmt.

§ 1. Die theoretische Herleitung der Gleichgewichtskonstanten aus spektroskopischen Daten.

Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Austauschreaktionen wie den oben genannten ist in letzter Zeit öfter berichtet worden[1]), so dass hier eine kurze Skizzierung des Gedankenganges genügt.

Die Gleichgewichtskonstante einer homogenen Gasreaktion von dem Typus:

$$HD + HX = H_2 + DX, \qquad \frac{[HD][HX]}{[H_2][DX]} = K_X \tag{1}$$

(X bedeutet das Halogenatom) erhält man nach der statistischen Mechanik mit Hilfe der Formel

$$-\ln K_X = \frac{\Delta E_0^0}{RT} - \frac{3}{2}\ln\frac{M_{HD}M_{HX}}{M_{H_2}M_{DX}} - \ln\frac{Q_{HD}Q_{HX}}{Q_{H_2}Q_{DX}}. \tag{2}$$

Hierin sind die Grössen M die Molekulargewichte der beteiligten Moleküle, die Grössen Q die Zustandssummen der Rotation und der

[1]) Vgl. z. B. UREY, H. C. und RITTENBERG, D., J. chem. Physics **1** (1933) 137. FÖRSTER, TH., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 1. FARKAS, A., Light and Heavy Hydrogen. S. 176ff.

Schwingung, von denen der Anteil der Nullpunktsenergie abgespalten ist. ΔE_0^0 bedeutet die Differenz der Nullpunktsenergien:

$$\Delta E_0^0 = E_{HD}^0 + E_{HX}^0 - E_{H_2}^0 - E_{DX}^0. \tag{3}$$

Beschränkt man sich auf Temperaturgebiete, bei denen die Schwingung gar nicht, die Rotation dagegen voll angeregt ist, so tritt im letzten Glied der Gleichung (2) an Stelle des Ausdrucks mit den Grössen Q ein entsprechender, der nur die Trägheitsmomente der Moleküle und eventuell noch Symmetriefaktoren enthält, z. B. $-\ln \frac{I_{HD} \cdot I_{HX}}{{}^1/_2 I_{H_2} \cdot I_{DX}}$. Seine Berechnung aus den bekannten spektroskopischen Zahlenwerten[1]) kann übergangen werden.

Es fehlen noch die Nullpunktsenergien der beteiligten Moleküle. Für H_2, HD, HCl und DCl sind sie von UREY und RITTENBERG[2]) angegeben worden. Die Nullpunktsenergien von HBr und DBr werden im folgenden auf dieselbe Weise berechnet. E_0^0 ist durch folgende Formel gegeben:

$$\frac{E_0^0}{h\,c} = N\left({}^1/_2\,\omega_e - {}^1/_4\,x\,\omega_e\right),$$

worin ω_e und $x\omega_e$ die bekannte bandenspektroskopische Bedeutung haben und N die LOSCHMIDTsche Zahl ist. H. SPONER[1]) gibt bei HBr für diese Grössen folgende Werte an:

$$HBr:\ \omega_e = 2649{\cdot}7\ \text{cm}^{-1},$$
$$x\omega_e = 44\ \text{cm}^{-1}.$$

Hieraus berechnet man für dieselben Grössen von DBr, unter der Voraussetzung, dass die Potentialkurven für HBr und DBr gleich sind:

$$DBr:\ \omega_e = 1886{\cdot}2\ \text{cm}^{-1},$$
$$x\omega_e = 22{\cdot}3\ \text{cm}^{-1}.$$

Damit erhält man für die Nullpunktsenergien die Werte:

$$HBr:\ E_0^0 = 3730{\cdot}9\ \text{cal/Mol},$$
$$DBr:\ E_0^0 = 2662{\cdot}3\ \text{cal/Mol}.$$

Die Zahlenwerte der universellen Konstanten und die Atomgewichte wurden der neuesten Auflage des LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen. Mit diesen wurden auch die von UREY und RITTENBERG angegebenen Nullpunktsenergien von H_2, HD, HCl und DCl neu berechnet und der Einheitlichkeit halber der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zugrunde gelegt, damit die universellen Kon-

[1]) SPONER, H., Molekülspektren. Bd. I, S. 26. [2]) UREY, H. C. und RITTENBERG, D., loc. cit.

stanten die Rechnung überall in gleicher Weise beeinflussen und sich möglichst kompensieren. Die Gleichgewichtskonstanten der beiden uns interessierenden Austauschreaktionen erhalten danach folgende Werte, die wir in der temperaturabhängigen Form hinschreiben.

$$K_{Cl} = 2{\cdot}362 \cdot e^{-186{\cdot}7/T}; \qquad K_{Cl} = \frac{[HD]\,[HCl]}{[H_2]\,[DCl]},$$

$$K_{Br} = 2{\cdot}414 \cdot e^{-128{\cdot}11/T}; \qquad K_{Br} = \frac{[HD]\,[HBr]}{[H_2]\,[DBr]}.$$

T ist die absolute Temperatur.

Der Vollständigkeit halber wurde auch noch mit Hilfe der von UREY und RITTENBERG für HJ und DJ berechneten Nullpunktsenergien die Konstante für die entsprechende Austauschreaktion mit HJ berechnet. Sie hat den Wert

$$K_J = 2{\cdot}412 \cdot e^{-60{\cdot}44/T}.$$

Diese Konstante konnte wegen des zu leicht einsetzenden Jodwasserstoffzerfalls bei den unten beschriebenen Versuchen nicht gemessen werden. UREY und RITTENBERG[1]) haben jedoch mit Hilfe des Jodwasserstoffzerfalles selbst die Richtigkeit der berechneten Nullpunktsenergien von HJ und DJ experimentell geprüft[2]).

In der Exponentialfunktion steht der Ausdruck $\Delta E_0^0/RT$; die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes rührt also nur von den Nullpunktsenergien her, solange wie vorausgesetzt die Rotation voll und die Schwingung nicht angeregt ist. Dieses ist bei den Temperaturen, bei denen die unten beschriebenen Versuche ausgeführt wurden, stets der Fall, wie man aus einem Vergleich der Energie der voll angeregten Schwingung mit der bei der betreffenden Temperatur pro Freiheitsgrad zur Verfügung stehenden Energie leicht abschätzt. Man kann den Einfluss der Schwingung exakt berücksichtigen, wenn man die Zustandssummen streng berechnet. Es zeigt sich, dass dadurch die Zustandssummen selbst bei 1000° K nur um etwa 2% geändert werden, d. h. die Gleichgewichtskonstanten nur um Bruchteile eines Prozents.

§ 2. Vorbemerkungen zur experimentellen Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten.

Die Austauschgleichgewichte zwischen den Halogenwasserstoffen und Deuterium sollen dadurch bestimmt werden, dass die Isotopen-

---

1) UREY, H. C. und RITTENBERG, D., J. chem. Physics **2** (1934) 106.

2) Einzelwerte der Konstanten K_{Cl} und K_J für bestimmte Temperaturen sind auch von A. FARKAS in seinem Buche „Light and Heavy Hydrogen", S. 179ff., auf Grund der UREYschen Nullpunktsenergien schon berechnet worden. Sie stimmen mit den vorliegenden überein.

zusammensetzung des Wasserstoffes im Gleichgewicht untersucht wird, nachdem er vom Halogenwasserstoff befreit ist. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) über den D-Austausch zwischen Deuterium und Ammoniak wurde für diesen speziellen Fall der Weg ausführlich beschrieben, wie man aus dem D-Gehalt G des Gleichgewichtswasserstoffes die Gleichgewichtskonstanten sämtlicher im Reaktionssystem möglichen Austauschreaktionen erhalten kann, wobei unter Austausch natürlich nur die Ersetzung isotoper Atome untereinander verstanden ist. Die dortigen Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf die vorliegenden wesentlich einfacheren und überhaupt auf alle derartigen Austauschversuche übertragen. Bezeichnen wir wieder mit X das Halogenatom, so sind in einem abgeschlossenen Raum, der isotopen Wasserstoff und einen Halogenwasserstoff enthält, im Austauschgleichgewicht folgende fünf Moleküle nebeneinander vorhanden:

$$HX,\ DX,\ H_2,\ D_2,\ HD.$$

Zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeziehungen dieser fünf Molekülsorten untereinander sind fünf Gleichungen erforderlich, von denen drei durch die Forderung geliefert werden, dass die Mengen der verschiedenen Atome H, D, X während der Reaktion konstant bleiben. Die beiden übrigen sind Gleichungen vom Typ des Massenwirkungsgesetzes, deren Konstanten ermittelt werden müssen. Die Kenntnis irgend zweier unabhängiger Gleichgewichtskonstanten gestattet es, die aller übrigen im System möglichen Austauschreaktionen zu berechnen.

Wir wählen als eine dieser beiden die des Austausches der Wasserstoffe untereinander:

$$2\,HD = H_2 + D_2; \qquad K_U = \frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]}, \tag{5}$$

die Urey und Rittenberg[2]) für die in Frage kommenden Temperaturen angegeben haben. Hierdurch vereinfacht sich die Aufgabe sehr, da nur eine Konstante zu bestimmen übrigbleibt. Dieses sei die in § 1 schon berechnete Konstante des Austausches

$$HD + HX = H_2 + DX; \qquad K_X = \frac{[HD]\,[HX]}{[H_2]\,[DX]}. \tag{6}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass mit Hilfe von K_X und K_U tatsächlich alle anderen Austauschgleichgewichtskonstanten

[1]) Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 289. [2]) Urey, H. C. und Rittenberg, D., loc. cit. und J. chem. Physics **2** (1934) 48.

im System gewonnen werden können. Z. B. ist die Konstante K' der folgenden Reaktion offenbar:

$$HD + DX = D_2 + HX: \ \frac{[D_2][HX]}{[HD][DX]} = K' = \frac{K_X}{K_U}.$$

Der Zusammenhang zwischen dem Deuteriumgehalt G des Gleichgewichtswasserstoffes (G = Zahl der D-Atome dividiert durch Zahl der D-Atome plus Zahl der H-Atome) und der Unbekannten K_X wird durch Beziehungen hergestellt, die analog gewonnen werden, wie dieses schon bei den Versuchen mit Ammoniak[1]) beschrieben wurde. Dabei muss beachtet werden, dass das G, das wir messen, noch nichts aussagt über die Konzentration der isotopen Moleküle HD, H_2 und D_2 im Gleichgewichtswasserstoff. Sondern unter Voraussetzung, dass sich diese drei Sorten Wasserstoff im Gleichgewicht untereinander befinden, muss zunächst mit Hilfe von K_U bzw. Gleichung (5) eine Beziehung zwischen dem Konzentrationsverhältnis zweier dieser Molekülsorten und der Grösse G hergestellt werden. Dadurch ist die dritte mitbestimmt. G wird also eine Funktion $f(K_U, v)$ sein, wo v das Konzentrationsverhältnis der HD-Moleküle und D_2-Moleküle sein soll. Diese Darstellung für G wurde früher[1]) explizit abgeleitet und lautet:

$$G = \frac{1 + (v/2)}{1 + v + (v^2/K_U)}. \tag{7}$$

Die hierdurch gegebene Grösse v hängt mit dem K_X durch die folgende Gleichung (8) zusammen, die ganz analog gewonnen wird, wie früher[1]) die Gleichung (5) beim Ammoniakaustausch:

$$K_X = \frac{K_U \left\{ \left(1 - \frac{C_X}{C_D}\right)\left(\frac{2v}{K_U} + 1\right) - \frac{C_H}{C_D}\left(1 + \frac{2}{v}\right) \right\}}{\left(1 - \frac{C_H + C_X}{C_D}\right)(v + 2) + 2\left(\frac{v^2}{K_U} - 1\right)}. \tag{8}$$

C_H, C_D und C_X bedeuten die Anzahlen der D-, H-, und X-Atome im Reaktionsgefäss. Gleichung (8) in Verbindung mit Gleichung (7) ermöglicht es, aus einem Messwert G das K_X zu ermitteln[2]).

Löst man Gleichung (8) nach v auf, so kann mit Hilfe von Gleichung (7) auch rückwärts aus dem theoretischen Wert von K_X der theoretische Wert des D-Gehaltes G des Gleichgewichtswasserstoffes bestimmt und mit dem experimentellen Ergebnis verglichen werden. Dieser Vergleich zwischen $G_{\text{ber.}}$ und $G_{\text{exp.}}$ ist in § 4 in den Tabellen 1 und 2 ausgeführt.

---

[1]) Wirtz, K., loc. cit., S. 290ff. [2]) Es ist natürlich möglich, aus (7) und (8) v zu eliminieren und eine direkte Beziehung zwischen K_X und G herzustellen.

In der schon erwähnten Arbeit über den Ammoniakaustausch wurde bemerkt, dass es oft vorteilhaft ist, sich ein Bild von dem Austausch durch die Angabe des „D-Verteilungsquotienten" V zu machen. Für die vorliegenden Versuche berechnet sich V aus G und den im System vorhandenen Konzentrationen nach einer der früher[1]) angegebenen analogen Formel:

$$V = \frac{D/H \text{ im Halogenwasserstoff}}{D/H \text{ im Wasserstoff}} = \frac{\frac{C_D}{G} - C_H - C_D + C_X}{\frac{C_H}{1-G} - C_H - C_D + C_X}.$$

Auch die Werte von V werden in § 4 angegeben.

§ 3. Experimentelles.

Darstellung der Ausgangssubstanzen. Die Gase HCl und HBr wurden in der üblichen Weise aus den konzentrierten wässerigen Lösungen gewonnen; HCl durch Eintropfen in konzentrierter Schwefelsäure und HBr durch Zutropfen zu einer Mischung von P_2O_5 und Sand (Sand wurde zugegeben zur Milderung der Reaktion). Beide Reaktionen gingen im Hochvakuum vor sich. Zur Reinigung wurden die Gase getrocknet und mehrfach im Vakuum destilliert.

Der schwere Wasserstoff wurde aus nahezu 100%igem schwerem Wasser elektrolytisch im Vakuum gewonnen und durch Diffusion durch Palladium gereinigt. Diese Methode stellt wohl die beste zur Gewinnung von reinstem D_2 dar; nur die Reinigung mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff[2]) dürfte ihr äquivalent sein. Das schwere Wasser wurde durch Elektrolysieren von 99·2%igem Norsk-Hydro-Wasser auf weniger als die Hälfte erhalten. Es empfiehlt sich, das Palladiumblech kurze Zeit zur Verdrängung des etwa darin gelösten leichten Wasserstoffes mit D_2 „auszuwaschen".

Die Austauschversuche mit Chlorwasserstoff. Die Austauschreaktion wurde in einem etwa 30 cm³ fassenden Glasgefäss an einem etwa 25 cm langen Pt-Draht, der elektrisch geheizt wurde, katalysiert. HCl und D_2 konnten in genau bestimmbaren Mengen eingefüllt werden. Der Gesamtdruck betrug etwa 50 mm Hg. Es wurde immer doppelt soviel HCl wie D_2 in das Reaktionsgefäss gebracht, damit die austauschenden Atome H und D in gleichen Mengen vorhanden waren. In unserer obigen Schreibweise ist dann

[1]) Wirtz, K., loc. cit., § 4. [2]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 164.

$C_H = C_D = C_{Cl}$. Trotz sorgfältiger Aktivierung des Katalysatordrahtes durch Oxydieren in Sauerstoff und Reduzieren in Wasserstoff trat der Austausch erst bei etwa 400° C mit merklicher Geschwindigkeit ein. Bei 400° C war die Reaktion erst nach etwa 24 Stunden beendet, bei höheren Temperaturen in entsprechend kürzerer Zeit. Die Temperatur des Platindrahtes wurde durch Messung seines Widerstandes in einer Brückenschaltung kontrolliert. Die Reaktion selbst wurde dadurch verfolgt, dass von Zeit zu Zeit eine kleine Gasmenge durch eine Schleuse aus dem Reaktionsgefäss entnommen wurde. Der Wasserstoff und das HCl-Gas wurden dann voneinander getrennt und der Wasserstoff mit Hilfe der FARKASschen[1]) Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode auf seinen Isotopengehalt untersucht. Es zeigte sich, dass es zur Trennung der Gase nicht

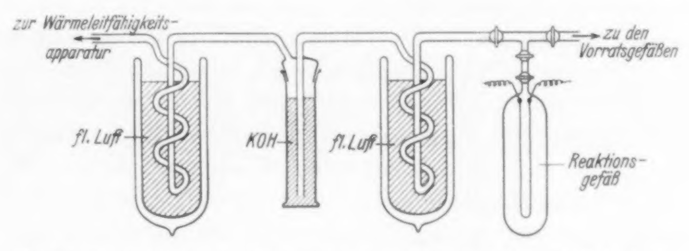


Fig. 1. Anordnung zur Trennung von Wasserstoff und Salzsäure.

genügte, das HCl durch flüssigen Sauerstoff auszufrieren, da der Dampfdruck von HCl bei dieser Temperatur noch einen merklichen Betrag hat, der in der FARKASschen Messzelle zu grossen Störungen Anlass gibt. Es wurde deswegen hinter dem Ausfriergefäss eine Falle mit festem KOH eingebaut, das die Salzsäurereste beseitigt. Der dabei entstehende Wasserdampf wurde durch eine zweite Ausfrierfalle aufgehalten. Fig. 1 zeigt diese Anordnung. Mit ihrer Hilfe gelang eine vollständige Reinigung des Wasserstoffes. Als Dichtung für die Hähne und Schliffe der Apparatur wurde Apiezonfett N von LEYBOLD benutzt, das von HCl und HBr praktisch nicht angegriffen wurde. Vor jeder Messung wurden die Ausfriergefässe durch Baden in heissem Wasser und Auspumpen sorgfältig gereinigt. Dieses ist unbedingt erforderlich, da die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle durch die geringsten Fremdgasspuren unbrauchbar wird.

[1]) FARKAS, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467.

Die Austauschversuche mit Bromwasserstoff. Der Austausch mit Bromwasserstoff wurde genau auf dieselbe Weise untersucht. Die Reaktion verlief im Gegensatz zu HCl schon bei etwa 300° C mit merklicher Geschwindigkeit. Da der Dampfdruck von HBr bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes schon praktisch Null ist, genügte hier blosses Ausfrieren, um Wasserstoff und Bromwasserstoff voneinander zu trennen. Auch hier empfahl es sich, vor jeder Messung alle Ausfriergefässe und überhaupt die ganze Apparatur sorgfältig zu reinigen.

Die Messung der Isotopenzusammensetzung des Gleichgewichtswasserstoffes. Der von dem Halogenwasserstoff getrennte Gleichgewichtswasserstoff gelangte auf die von FARKAS angegebene Weise in die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle. Im Gleichgewichtswasserstoff sind auch die Moleküle HD, H_2 und D_2 untereinander im Gleichgewicht. Die Eichung des Messdrahtes geschah deshalb ebenfalls durch Wasserstoffgemische, in denen durch vorherige Berührung mit einem glühenden Pt-Draht sich dieses Gleichgewicht eingestellt hatte. Die Eichwasserstoffe wurden durch Mischen von reinem leichten und reinem schweren Wasserstoff hergestellt. Die Konzentration des Deuteriums konnte auf etwa ±0·1% genau bestimmt werden. Zu diesem Fehler kommen noch diejenigen Unsicherheiten, die bei der Ausführung der Reaktion unterlaufen. Die experimentellen Schwierigkeiten der Arbeit liegen ausschliesslich in der Handhabung der FARKASschen Mikrowärmeleitfähigkeitsanordnung, die grosse Übung erfordert, ehe sie genaue Messungen gestattet.

§ 4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 1 und 2 werden die Ergebnisse der Messungen mit den theoretischen Werten der einzelnen Grössen verglichen. Die angegebenen Messwerte sind Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen, und zwar wurden je nach Reproduzierbarkeit 3 bis 7 Einzelmessungen für jeden Punkt gemacht. Die Abweichung der berechneten und der gemessenen Grössen liegt innerhalb der Messfehler.

Die Übereinstimmung ist besonders bei den Versuchen mit HBr sehr gut. Bei HCl sind die experimentellen K_{Cl} alle etwas grösser als die berechneten, wenn auch nur innerhalb der Messfehler. Die Versuche machen allerdings den Eindruck, dass eine geringe Abweichung von dem berechneten Wert nach oben reell ist, doch dürfte dem Betrag der gemessenen Abweichung keinerlei Bedeutung zukommen.

Tabelle 1. Austauschversuche mit HCl. Verhältnis der Ausgangskonzentrationen: $[HCl]:[D_2] = 2:1$; $(C_H = C_D = C_{Cl})$.

Temp. in °C	D-Gehalt des Gleichgewichtswasserstoffs in % ($= G \cdot 100$) exp.	ber.	K_{Cl} exp.	K_{Cl} ber.	V exp.
400	48·8	49·0	$1{\cdot}80_5 \pm 0{\cdot}03$	1·79	1·09
550	49·1	49·5	$1{\cdot}92 \pm 0{\cdot}03$	1·89	$1{\cdot}07_5$
650	49·4	49·7	$1{\cdot}96 \pm 0{\cdot}03$	1·93	1·04

Tabelle 2. Austauschversuche mit HBr. Verhältnis der Ausgangskonzentrationen: $[HBr]:[D_2] = 2:1$; $(C_H = C_D = C_{Br})$.

Temp. in °C	D-Gehalt des Gleichgewichtswasserstoffes in % ($= G \cdot 100$) exp.	ber.	K_{Br} exp.	K_{Br} ber.	V exp.
300	50·1	50·0	$1{\cdot}92_5 \pm 0{\cdot}02$	1·93	0·98
400	50·3	50·3	$1{\cdot}99 \pm 0{\cdot}02$	$1{\cdot}99_5$	0·97
550	50·7	50·6	$2{\cdot}09 \pm 0{\cdot}02$	$2{\cdot}06_5$	$0{\cdot}94_5$
650	50·8	50·8	$2{\cdot}10 \pm 0{\cdot}02$	2·10	0·94

In den Fig. 2 und 3 ist der Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_X in Abhängigkeit von der Temperatur noch einmal graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Linien sind berechnet. Die Kreuze geben die Messpunkte an. Beide Gleichgewichtskonstanten streben für hohe Temperaturen über den Wert 2 hinaus.

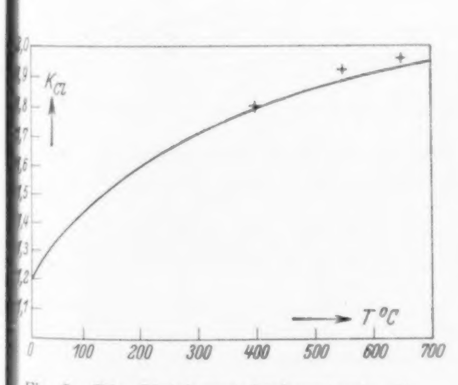


Fig. 2. Die Gleichgewichtskonstante K_{Cl}.

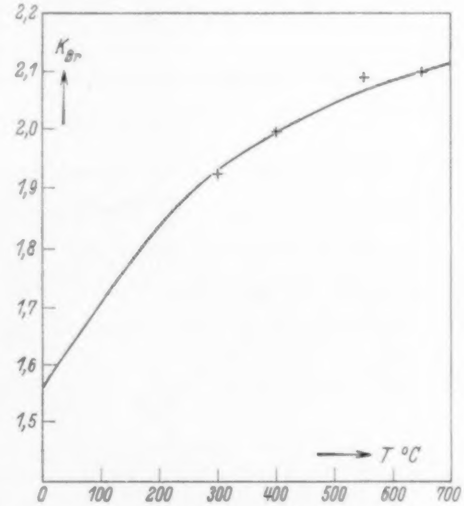


Fig. 3. Die Gleichgewichtskonstante K_{Br}.

Der D-Gehalt G des Gleichgewichtswasserstoffes ändert sich mit der Temperatur fast gar nicht. Formel (8) gibt den Grund dafür an. K_U nämlich hat bei den betrachteten Temperaturen etwa dieselbe Temperaturabhängigkeit wie K_{Cl} und K_{Br}. K_X/K_U ist also fast unabhängig von der Temperatur. K_U steht allerdings ausser als Faktor vor der ganzen rechten Seite von (8) auch noch in einzelnen Gliedern, hat jedoch hier nur schwachen Einfluss. Die durch (8) gegebene Grösse v, und damit G, zeigt also entsprechend schwache Abhängigkeit von der Temperatur, wie dies die theoretischen und experimentellen Werte von G in den Tabellen 1 und 2 bestätigen.

Der Verteilungsquotient V zeigt ebenfalls fast keine Abhängigkeit von der Temperatur. Er ist für den Austausch mit HCl und HBr ungefähr gleich Eins.

Zum Schluss sei dankbar hervorgehoben, dass der Verfasser die Anregung zu der vorliegenden Arbeit in Unterhaltungen mit Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer erhalten hat.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dezember 1935.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 35. 1200.